This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

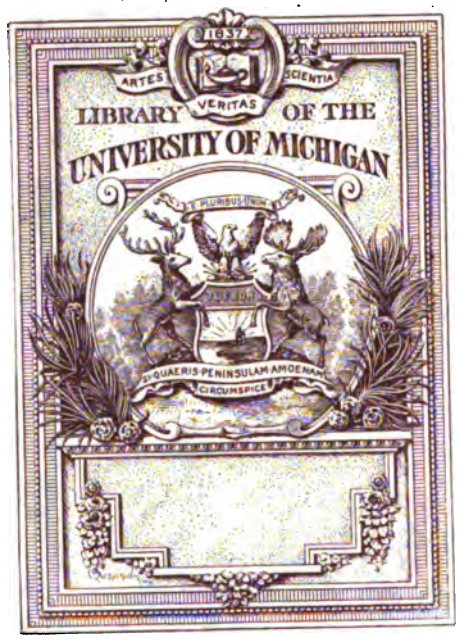
+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

B 459079 DUPL


ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

PHYSICS LAB.
QC
311
W42

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

DRITTER BAND — ERSTER HALBBAND

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

VON

PROF. DR. Max Bernhard WEINSTEIN

DRITTER BAND

ERSTER HALBBAND

DIE VERDÜNNTEN LÖSUNGEN DIE DISSOCIATION — THERMODYNAMIK DER ELEKTRICITÄT UND DES MAGNETISMUS (ERSTER THEIL)

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1905

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten

VORWORT.

Den dritten und letzten Band dieses Werkes habe ich mich genöthigt gesehen, in zwei Halbbände zu zerlegen. Ich übergebe hiermit den ersten Halbband meinen Fachgenossen. Er enthält die Theorie der verdünnten Lösungen als solcher und von der Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus alles bis auf die elektrolytischen Erscheinungen.

Der Band beginnt mit einer Auseinandersetzung der van't Hoff'schen Theorie der verdünnten Lösungen. Diese Theorie genau darzustellen, ist darum so sehr schwer, weil ihre Grundlagen auffallend unsicher sind. Wenn der Leser deshalb sie nicht mit der Begeisterung vorgetragen findet, die sonst üblich ist, so liegt das daran, dass der Verfasser ihre Bedeutung sehr einschränken zu müssen geglaubt hat. Ihren hohen Werth hat die Theorie wesentlich darin, dass sie auf die Wissenschaft im höchsten Grade anregend gewirkt hat und noch wirkt und dass eine Menge von Untersuchungen von Forschern und Schülern ihr ihre Entstehung verdanken. Durch Ueberschätzung würde man ihr soviel Unrecht thun und Schaden zufügen, wie es leider bei der Theorie von van der Waals geschehen ist, deren Zustandsgleichung so oft mit wenig Kritik zu weitgehenden Schlussfolgerungen benutzt worden ist, wo sie durchaus versagen musste.

Nach einem Abschnitte, welcher sich auf allgemeine physikalische Eigenschaften der verdünnten Lösungen bezieht und einem weiteren, der die mathematische Darstellung verschiedener dieser Eigenschaften zum Gegenstande hat, folgt ein Abschnitt über das osmotische Gleichgewicht und die dabei auftretenden Wärmen. Hier werden neue Grundlagen für die van't Hoff'schen Lehren gewonnen.

179325

Der nächste Abschnitt beschäftigt sich mit der Theorie der Dissociation. Von diesem Abschnitt hofft der Verfasser, dass er den Fachgenossen besonders willkommen sein wird. Die vielen in Anwendung befindlichen ungenauen und unvollständigen Formeln haben ihn veranlasst, die Theorie so sorgfältig als möglich auszuarbeiten und überall die Grenzen des Geltungsbereiches festzustellen. Es ist auffallend, dass bisher fast durchgängig von bestimmten Gleichungen Gebrauch gemacht worden ist, während doch angesichts der fast völlig unbekannten Verhältnisse bei der Dissociation nothwendig unbestimmte Coëfficienten eingeführt werden müssen. Dadurch werden sich die Formeln der hier gegegebenen Theorie von den üblichen unterscheiden. Sie sind nun aber streng und genau und gestatten auch Deutungen nach anderen Richtungen hin, als gewöhnlich vorausgesetzt werden, so namentlich nach derjenigen der Hydratisirung. Der Abschnitt beschäftigt sich auch mit den Wärmetönungen bei Dissociation und Lösung, mit Isohydrie, Dissociationsbeeinflussung u. s. f., zuletzt mit einer dem Charakter des Buches entsprechenden mathematischen Theorie der hauptsächlichsten chemischen Vorgänge.

Der letzte Abschnitt des Capitels enthält die Theorie der Dampfspannung und des Gefrierens von Lösungen. Auch hier ist der Verfasser bestrebt gewesen, möglichste Strenge bei der Ableitung der Gleichungen walten zu lassen. Die Hauptformeln unterscheiden sich deshalb wesentlich von den sonst gegebenen. Die letzteren werden jedoch ebenfalls aus jenen abgeleitet.

Mit dem fünfzehnten Capitel beginnt die Thermodynamik der elektrischen und magnetischen Erscheinungen. Der erste Abschnitt dieses Capitels ist vorbereitender Art, insofern er sich auf die elektrischen und magnetischen Erscheinungen überhaupt bezieht. Ausgehend von den Ausdrücken für die Energie dieser Erscheinungen werden die bekannten Formeln entwickelt. Hervorzuheben ist, was über die Hertz'schen Grundgleichungen gesagt ist und über ihre mögliche Erweiterung, und welche Schwierigkeiten aus ihnen insbesondere für den sogen. Convectionsstrom erwachsen. Eine Frage, welche später noch oft berührt wird, betrifft die Entropie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen.

Die nächsten Abschnitte geben die Untersuchung der einzelnen Energien; zunächst die der Ladung und Entladung, so-

dann die der Magnetisirung und Entmagnetisirung. Es folgt ein Abschnitt über die Energie der Elektrostriction und Magnetostriction. Die mathematischen Schwierigkeiten einer solcher Theorie sind hinlänglich bekannt.

Hatten die voraufgehenden Abschnitte die statische Energie zum Gegenstande, so beziehen sich die folgenden auf die kinetische Energie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen. Sie beginnen mit der Energie der Ströme und Magnete selbst, wobei zuerst die Theorie von Helmholtz und dann die von Maxwell zur Darstellung gelangt. Letztere wird erheblich erweitert, um auch Erscheinungen einzubeziehen, die sie in ihrer ersten Fassung nicht enthält. Die nicht umkehrbare Wärme in einem Stromkreise wird im darauffolgenden Abschnitte behandelt. Der nächste sehr umfassende Abschnitt bezieht sich auf die Thermoelektricität und die dazu gehörigen Erscheinungen. Da der Verfasser glaubt, kaum eine der bisher gegebenen Theorien auf diesem so schwierigen und dunkeln Gebiete übergangen zu haben, hat er es für nicht unberechtigt gehalten, auch eine eigene Theorie zu entwickeln, deren Ergebnisse zwischen denen der Theorien von Thomson-Clausius und von Planck liegen. Auch die Elektronentheorien haben Aufnahme gefunden. Als eine Fortsetzung dieses Abschnittes ist der folgende anzusehen, der sich auf die thermomagnetischen und galvanomagnetischen Erscheinungen bezieht.

Der letzte Abschnitt dieses Halbbandes beschäftigt sich mit der Contactelektricität und den elektromotorischen Kräften.

Wie in den früheren Bänden ist überall mit der Theorie die Erfahrung verbunden. Angesichts des massenhaft vorliegenden Zahlenmaterials musste bei der Auswahl mit der grössten Sorgfalt vorgegangen werden. Die Litteratur ist möglichst vollständig und bis in die neueste Zeit hinein berücksichtigt.

Der folgende Halbband wird die elektrolytischen Erscheinungen zum Gegenstande haben.

Charlottenburg, im März 1905.

Weinstein.

Seite
Dahm's Beobachtungen und Berechnungen 173
Ponsot's Gefrierpunktsbeobachtungen bei hohen Concentrationen 175
Gefrierpunktserniedrigung und Molekulargewicht 176
Möglichkeit von Gefrierpunktserhöhungen 179
Einfluss von Dissociationen 179

Fünfzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus.

87. Ueber Elektricität und Magnetismus:

Aeltere Ansicht über Elektricität 180
Neuere Theorie der Elektronen 180
Magnetismus-Atome 181
Bedeutung der Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus 181
Bewegte Elektronen als Molekularströme 182
Bedeutung für Magnetismus 182

88. Allgemeine Theorie der Elektricität und des Magnetismus und der elektromagnetischen Energien:

a) Elektrische und magnetische Kräfte, Dichten, Ströme, Polarisirungen und Energien.

Wahre und freie Erscheinungen 183
Zusammenhang zwischen Kräften und Polarisirungen 183
Die Dielektricitätscoëfficienten und magnetischen Inductionscoëfficienten 184
Energie elektrischer und magnetischer Kräfte 184
Elektrisches und magnetisches Potential 185
Elektrische und magnetische Dichten 186
Zusammenhang mit den Kräften, Formeln von Laplace, Poisson, Maxwell, Coulomb, Gauss 186
Elektrische und magnetische Ladungen 188
Magnetische Energie 189
Magnetisches Moment 189
Magnetisirung 189
Magnetische Axe 189
Leitungsstrom und Polarisirungsstrom 190
Leitungscoëfficienten und Widerstandscoëfficienten 191
Elektromotorische Kräfte 191
Die Ohm'schen Gleichungen 191
Elektrischer Gesammtstrom 191
Continuitätsgleichung 192
Niveauflächen, Stromflächen, Stromfäden und Stromlinien . . 192
Stromdichte 193
Ladung durch Ströme 193

Seite

89. Energie elektrischer Ladungen und Entladungen:

Allgemeine Gleichungen 237
Princip der Erhaltung der Energie 239
Spannung an geladenen Körpern 240
Verhalten der Leiter 240
Energie geladener Leiter 242
Selbstpotentiale und Potentialcoëfficienten 243
Capacitäten und Inductionscoëfficienten 244
Satz von Maxwell 245
Satz von Clausius 246
Spannung und Energie eines ebenen Condensators 247
W. Thomson's Versuche über Schlagweite, Spannung und Energie 248
Anderweite Versuche 250
Entladungsenergie und Druck 252
Versuche von Riess, Paalzow und Heydweiller über Funkenenergie und Widerstand 254
Berechnungen für ebene Condensatoren 257

90. Energie der Magnetisirung und Entmagnetisirung:

Permanente und temporäre Magnete, Coercitivkraft 259
Umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge 259
Magnetische Frictionsarbeit 259
Satz von W. Thomson 260
Magnetisirbarkeit und Temperatur 261
Versuche von Warburg und Joule über Erwärmung beim Magnetisiren 262
Magnetische Hysteresis 265
Satz von Stefan 267

91. Energie der Elektro- und Magnetostriction:

Die Maxwell'schen Gleichungen für die elektrischen Druckcomponenten 269
Erweiterung nach Helmholtz und Kirchhoff 270
Energie der Elektrostriction 272
Die Druckkräfte 274
Energie der Druckkräfte 275
Oberflächenbedingungen 276
Druck an Niveauflächen und Kraftflächen 277
Normalkräfte 278
Fall einer geladenen Vollkugel 279
Fall eines Kugelcondensators 286
Ausdruck für die Entropie der Elektrostriction 298
Versuche von Quincke 300
Kirchhoff's Berechnungen für Magnetostriction 303
Versuche von Quincke über Magnetostriction 304

92. Die kinetische Energie der Ströme und Magnete:

Theorie von Helmholtz 305
Theorie von Maxwell 307
Allgemeiner Ausdruck für die kinetische Energie 308

Seite

95. Thermomagnetische und galvanomagnetische Wirkungen:

Untersuchungen von Nernst und von v. Ettingshausen über den thermomagnetischen Transversal- und Longitudinaleffect 401
Frage der Umkehrbarkeit 404
Galvanomagnetischer Effect 405
Hall'sches Phänomen 405
Riecke's Theorie des Hall'schen Phänomens und des galvanomagnetischen Effects 406
Riecke's Berechnung der elektrischen und thermischen Wanderungsgeschwindigkeiten 409
Verhältniss der Ionen zu einander 411
Voigt's Theorie 413

96. Die elektromotorischen Kräfte des galvanischen Stromes, Contactelektricität:

Contactstrom und Contactkräfte 419

a) Helmholtz' Theorie der Contactelektricität.

Elektrische Schichten 420
Contact-Potentialdifferenz 421
Elektrisches Moment 421
Galvanische Constanten 421
Helmholtz' Grundgleichung 421
Contactkraft und Fortführungsstrom 422
Billitzer's Versuche über Contactkraft 422
Beeinflussung der Cohäsion durch Elektricität 423
Lippmann's Untersuchungen über Elektrocapillarität . . . 423
Entsprechende Versuche von A. König 424
Helmholtz' Erklärung und Theorie der elektrocapillaren Erscheinungen 425
Entsprechende Theorie von Lippmann 427
W. Thomson's Tropfelektrometer 427

b) Contactkräfte zwischen Metallen, Volta'sches Spannungsgesetz.

Helmholtz' Grundgleichung für Metalle 428
Das Volta'sche Spannungsgesetz 429
Verhältniss zur Thermodynamik 429
Frage der Existenz von Contactkräften zwischen Metallen . . 430
Spannungsreihe 432

c) Potentialdifferenz zwischen Metallen und Elektrolyten, Poggendorff's elektromotorisches Gesetz.

Versuche von Ostwald 434
Versuche von Paschen 435
Untersuchungen von Poggendorff 436
Poggendorff's elektromotorisches Gesetz 438
Elektromotorische Kräfte von Amalgamen 440
Weitere Untersuchungen von Paschen 442
Gang des Stromes in Concentrationselementen 443
Versuche von J. Moser 445
Versuche von Zengelis über Elemente mit gleichen Elektroden 446
Einfluss von Zusätzen zur Flüssigkeit auf die elektromotorische Kraft nach Brandenburg 448

INHALTSVERZEICHNISS.

Vierzehntes Capitel.

Die verdünnten Lösungen.

Seite

82. Das van 't Hoff'sche Gesetz:

Die van 't Hoff'sche Zustandsgleichung 1
Pfeffer's Versuche 2
Arrhenius' Beweis 3
Dieterici's Berechnung der osmotischen Arbeit 7
Prüfung des van 't Hoff'schen Gesetzes 9
Der van 't Hoff'sche Factor i 11
Active und inactive Molekeln 14
Allgemeiner Ausdruck des van 't Hoff'schen Gesetzes 14
Erweiterung des Gesetzes 16
Planck's Definition des osmotischen Druckes 21

83. Darstellung der physikalischen Eigenschaften und der thermodynamischen Grössen verdünnter Lösungen:

Specifische Wärme verdünnter Lösungen 24
Capillarität verdünnter Lösungen 25
Specifisches Volumen verdünnter Lösungen 26
Planck's Darstellung des specifischen Volumens 29
Energie verdünnter Lösungen 30
Entropie verdünnter Lösungen 30
Thermodynamische Potentiale verdünnter Lösungen 32
Planck'sches thermodynamisches Potential 33

84. Osmotisches Gleichgewicht verdünnter Lösungen:

Allgemeine Theorie des Gleichgewichts von Lösungen 34
Die Gibbs'sche Phasenregel 35
Concentration und Temperatur 37
Concentration und Druck 38
Duhem's Formeln 39
Lösungs- und Verdünnungswärme verdünnter Lösungen 40
Osmotische Volumänderung 44
Osmotische Wärme 46
Verdünnungswärme freier Lösungen 47

Seite

Osmotisches Gleichgewicht zweier Lösungen 50
Grenzen der Vorgänge und des Gleichgewichts von Lösungen 51
Duhem's Eintheilung der Lösungen 52
van 't Hoff's Formeln der isopiestischen Wärmetönung . . . 54
Planck's Formel der isothermischen Wärmetönung 56

85. Dissociation und Association:

a) Selbstdissociation.

Grundformeln für Molekelnzahlen 57
Thermodynamisches Gleichgewicht 58
Concentrationen nach Molekelnzahlen und Massen 58
Umrechnungsformeln der Concentrationen in einander 59
Differentialquotienten des Potentiales 60
Gleichgewichtsformel für binäre Selbstdissociation 63
Potential des Lösungsmittels 64
Hauptformel für Concentrationen 65
Aenderung der Lösung, neues Gleichgewicht 66
Gesättigte Dissociation 67
Beeinflusste Dissociation 68
Wärmetönung der Selbstdissociation 69
Wärmetönung isopiestischer Selbstdissociation 75
Isothermische Selbstdissociation 77
Wärmetönung beeinflusster Selbstdissociation 78
Beeinflussung und Activität 80

b) Dissociation gelöster Substanzen.

Grundgleichungen für die Molekelnzahlen 81
Grundgleichungen für das Dissociationsgleichgewicht 82
Allgemeine Concentrationsformeln 82
Concentrationsrechnungen 83
Molekulargewichtsrechnung 89
Verdünnung und Dissociation 90
Concentrirung und Dissociation 95
Binäre Dissociation 96
Inneres Lösungsgleichgewicht 97
Wärmetönung innerer Dissociationen 97
Formel für binäre isopiestische Dissociationen 98
Planck's Formel für isothermische Dissociationen 99
Dissociations- und Verdünnungswärme 101
Dissociations- und Lösungswärme 104

c) Dissociation und Lösung.

Dissociationsgleichgewicht bei Berührung mit der gelösten Substanz 106
Allgemeine Concentrationsformeln 108

d) Mehrfache Dissociationen.

Grundformeln für die Molekelnzahlen bei freier Lösung . . . 109
Grundformeln für das Gleichgewicht 109
Aenderung bei Uebereinstimmung von Producten der Dissociation 110

e) Dissociation und Mischung, Isohydrie.

Isohydrische Lösungen 111
Gleichgewicht bei Vermischung solcher Lösungen 112

Seite
Allgemeine Concentrationsgleichungen solcher Lösungen . . . 112
Bedingungsgleichungen solcher Lösungen 113
Aenderung bei gemeinschaftlichen Producten 114
Arrhenius' Formeln 115
Einschränkung ihrer Gültigkeit 116
Gleichheit mehrerer Producte 116

f) Löslichkeits- und Dissociationsbeeinflussung.

Erfahrung über Löslichkeitsbeeinflussung 118
Grundgleichungen für das Gleichgewicht und die Massenänderungen 120
Allgemeine Concentrationsformeln 121
Theorie von Nernst 122
Theorie von Noyes 124
Gegenseitige Beeinflussung zweier Lösungen 126
Erste Bedingung für das Nernst'sche Gesetz 131
Berechnungen für diesen Fall 133

g) Chemische Zersetzung und Verbindung in Lösungen.

Einfache chemische Verbindung 134
Chemische Umsetzung und Neutralisation 135
Zweite Bedingung für die Nernst'sche Theorie 137
Wärmetönung bei chemischer Umsetzung 138
Neutralisationswärme 139
Ausfallwärme 141
Avidität der Säuren 141
Chemische Auflösung 143
Chemische Substitution 147
Hydratisirung 148
Hydrolyse 149

86. Spannung und Gefriertemperatur verdünnter Lösungen, Zusammenhang mit Dissociation:

a) Uebergang aus einem Zustand in einen anderen.

Gleichgewicht zweier Zustände 149
Austausch von Stoffen 151
Wärmetönung des Ueberganges 151

b) Erniedrigung der Dampfspannung, Erhöhung der Siedetemperatur.

Spannungserniedrigung durch nichtflüchtige Stoffe 153
Zusammenhang mit dem van't Hoff'schen Factor 155
Zusammenhang mit dem Molekulargewicht der gelösten Substanz 156
Siedepunktserhöhung durch nichtflüchtige Stoffe 159
Spannungserniedrigung durch flüchtige Stoffe 162
Siedepunktserhöhung durch flüchtige Stoffe 165
Planck's Berechnungen 165

c) Gefrierpunktserniedrigung.

Gleichung für nicht ausfrierende Substanzen 166
Raoult'sches Gesetz der Gefrierpunktserniedrigung 167
Gefrierpunktserniedrigung und Molekulargewicht 170

Seite
Dahm's Beobachtungen und Berechnungen 173
Ponsot's Gefrierpunktsbeobachtungen bei hohen Concentrationen 175
Gefrierpunktserniedrigung und Molekulargewicht 176
Möglichkeit von Gefrierpunktserhöhungen 179
Einfluss von Dissociationen 179

Fünfzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus.

87. Ueber Elektricität und Magnetismus:

Aeltere Ansicht über Elektricität 180
Neuere Theorie der Elektronen 180
Magnetismus-Atome 181
Bedeutung der Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus 181
Bewegte Elektronen als Molekularströme 182
Bedeutung für Magnetismus 182

88. Allgemeine Theorie der Elektricität und des Magnetismus und der elektromagnetischen Energien:

a) Elektrische und magnetische Kräfte, Dichten, Ströme, Polarisirungen und Energien.

Wahre und freie Erscheinungen 183
Zusammenhang zwischen Kräften und Polarisirungen 183
Die Dielektricitätscoëfficienten und magnetischen Inductionscoëfficienten 184
Energie elektrischer und magnetischer Kräfte 184
Elektrisches und magnetisches Potential 185
Elektrische und magnetische Dichten 186
Zusammenhang mit den Kräften, Formeln von Laplace, Poisson, Maxwell, Coulomb, Gauss 186
Elektrische und magnetische Ladungen 188
Magnetische Energie 189
Magnetisches Moment 189
Magnetisirung 189
Magnetische Axe 189
Leitungsstrom und Polarisirungsstrom 190
Leitungscoëfficienten und Widerstandscoëfficienten 191
Elektromotorische Kräfte 191
Die Ohm'schen Gleichungen 191
Elektrischer Gesammtstrom 191
Continuitätsgleichung 192
Niveauflächen, Stromflächen, Stromfäden und Stromlinien . . 192
Stromdichte 193
Ladung durch Ströme 193

Seite

Inductionslinien und Kraftlinien 194
Energie der Leitungsströme 195
Energie der Polarisirungsströme 197
Energie der magnetischen Polarisirung 199
Elektromagnetisches Feld 200

b) Verbindungen zwischen den elektrischen und magnetischen Erscheinungen.

Die Continuitätsgleichungen für elektrische und magnetische Ströme 201
Lösungen nach Clebsch 201
Die allgemeinen Gleichungen nach Maxwell 202
Energie elektromagnetischer Strömung 203
Satz von Pointing 204
Elektromagnetische Kraftflächen, Energieflächen und Energielinien 204
Aenderung der elektromagnetischen Energie 205
Die Maxwell'schen Formeln für ruhende Medien 206
Erweiterung von H. Hertz für bewegte Medien 207
C. Neumann's Darstellung der Hertz'schen Gleichungen (verallgemeinert) 207
Elektromagnetische Energie 209
Elektromagnetische Druckkräfte 209
Beziehungen zwischen den Dielektricitätscoëfficienten und zwischen den magnetischen Inductionscoëfficienten 211
Ausdrücke für die elektrischen und magnetischen Kräfte . . 212
Analogie mit Substanzkräften 212
Ausdrücke für die Energien und Polarisirungen durch quadratische Functionen der Kräfte 212
Das System der Hertz'schen Gleichungen 214
Die vier Ströme, Leitungsstrom, Polarisirungsstrom, Convectionsstrom und Röntgenstrom 215
Zerlegung des Röntgenstromes in zwei Ströme 216
Aufhebung des Convectionsstromes durch den zweiten Röntgenstrom 217
Beziehungen zwischen den verschiedenen Strömen 217
Energie des Convectionsstromes 218
Energie des Röntgenstromes 220
Schwierigkeit der Hertz'schen Theorie 221
Erweiterung der Hertz'schen Gleichungen 222
Verhältniss zu der Lorentz'schen Theorie 222
Allgemeinere Gleichungen an Stelle der Hertz'schen 224
Schwierigkeit aus dem Convectionsstrom 225

c) Entropie der Elektricität und des Magnetismus.

Natürliche Vorgänge bei Elektricität und Magnetismus . . . 226
Analogien und Unterschiede gegen Vorgänge bei Substanz . . 227
Linienintegral der Polarisirung und Entropie 228
Duhem's Ausdruck für die elektrische Entropie 229
Erste Bedenken dagegen 229

d) Benennungen und Einheiten der elektromagnetischen Grössen.

Elektrostatisches und magnetisches System 230
Elektromagnetisches System 233
Praktisches System 234

Seite

89. Energie elektrischer Ladungen und Entladungen:

Allgemeine Gleichungen 237
Princip der Erhaltung der Energie 239
Spannung an geladenen Körpern 240
Verhalten der Leiter 240
Energie geladener Leiter 242
Selbstpotentiale und Potentialcoëfficienten 243
Capacitäten und Inductionscoëfficienten 244
Satz von Maxwell 245
Satz von Clausius 246
Spannung und Energie eines ebenen Condensators 247
W. Thomson's Versuche über Schlagweite, Spannung und Energie 248
Anderweite Versuche 250
Entladungsenergie und Druck 252
Versuche von Riess, Paalzow und Heydweiller über Funkenenergie und Widerstand 254
Berechnungen für ebene Condensatoren 257

90. Energie der Magnetisirung und Entmagnetisirung:

Permanente und temporäre Magnete, Coercitivkraft 259
Umkehrbare und nicht umkehrbare Vorgänge 259
Magnetische Frictionsarbeit 259
Satz von W. Thomson 260
Magnetisirbarkeit und Temperatur 261
Versuche von Warburg und Joule über Erwärmung beim Magnetisiren 262
Magnetische Hysteresis 265
Satz von Stefan 267

91. Energie der Elektro- und Magnetostriction:

Die Maxwell'schen Gleichungen für die elektrischen Druckcomponenten 269
Erweiterung nach Helmholtz und Kirchhoff 270
Energie der Elektrostriction 272
Die Druckkräfte 274
Energie der Druckkräfte 275
Oberflächenbedingungen 276
Druck an Niveauflächen und Kraftflächen 277
Normalkräfte 278
Fall einer geladenen Vollkugel 279
Fall eines Kugelcondensators 286
Ausdruck für die Entropie der Elektrostriction 298
Versuche von Quincke 300
Kirchhoff's Berechnungen für Magnetostriction 303
Versuche von Quincke über Magnetostriction 304

92. Die kinetische Energie der Ströme und Magnete:

Theorie von Helmholtz 305
Theorie von Maxwell 307
Allgemeiner Ausdruck für die kinetische Energie 308

Seite

Darstellung der ponderomotorischen und elektromotorischen Kräfte nach den Bewegungsgleichungen von Lagrange . 309
Maxwell's Annahmen über die Coëfficienten der kinetischen Energie 309
Untersuchung dieser Annahmen und Erweiterung der Maxwell'schen Theorie 311
Hertz' Berechnungen für die Trägheit der Elektricität . . . 317
Maxwell's Theorie und die Cykelntheorie von Helmholtz 319
Das elektrokinetische Moment 320
Princip der Erhaltung der Energie im Elektromagnetismus . 320
Einführung des Widerstandes nach Boltzmann 325
Vervollständigung des Princips der Erhaltung der Energie . . 326
Entropie im Elektromagnetismus 328
Kinetische Energie zwischen Magneten und zwischen Strömen und Magneten 329
Energie zwischen Strömen und Magneten 333

93. Wärmeentwickelung in einem Stromkreis, Joule'sches Gesetz:

Das Joule'sche Gesetz 334
Stromwärme in Metallen 335
Jahn's Versuche über die Stromwärme in Elektrolyten . . . 336
Stromwärme in Gasen nach Hittorf, Wiedemann, Schmidt u. a. 337
Warburg's Versuche und Berechnungen 339
Energie der Kathodenstrahlen nach Cady 343
Hypothese über die Entstehung der Stromwärme 345
Wärmeentwickelung bei Inductionsströmen 346
Nichtumkehrbarkeit der Joule-Wärme 348

94. Thermostrom, Peltier- und Thomson-Wärme:

Uebersicht über die Theorien und Erscheinungen 348
Theorie von Clausius 349
Erfahrung über thermoelektrische Kraft und Temperatur, Formel von Avenarius 353
Untersuchungen der Reichsanstalt 357
Vervollständigung der Clausius'schen Theorie von Budde . 360
Peltier-Wärme und thermoelektrische Kraft 361
Thomson-Wärme 363
Specifische Wärme der Elektricität 364
Thomson's Theorie 364
Der Thomson-Effect 365
Planck's Theorie der Thermoelektricität 367
Elektrische Entropie nach Planck 370
Duhem's Theorie der Thermoelektricität 371
F. Kohlrausch's Theorie der Thermoelektricität 373
Elektronentheorie der Thermoelektricität nach Riecke . . . 376
Entsprechende Theorie nach Drude 380
Neue Theorie der Thermoelektricität 390
Verhältniss dieser Theorie zu den Theorien von Clausius und Planck 400

Seite

95. Thermomagnetische und galvanomagnetische Wirkungen:

Untersuchungen von Nernst und von v. Ettingshausen über den thermomagnetischen Transversal- und Longitudinaleffect 401
Frage der Umkehrbarkeit 404
Galvanomagnetischer Effect 405
Hall'sches Phänomen 405
Riecke's Theorie des Hall'schen Phänomens und des galvanomagnetischen Effects 406
Riecke's Berechnung der elektrischen und thermischen Wanderungsgeschwindigkeiten 409
Verhältniss der Ionen zu einander 411
Voigt's Theorie 413

96. Die elektromotorischen Kräfte des galvanischen Stromes, Contactelektricität:

Contactstrom und Contactkräfte 419

a) Helmholtz' Theorie der Contactelektricität.

Elektrische Schichten 420
Contact-Potentialdifferenz 421
Elektrisches Moment 421
Galvanische Constanten 421
Helmholtz' Grundgleichung 421
Contactkraft und Fortführungsstrom 422
Billitzer's Versuche über Contactkraft 422
Beeinflussung der Cohäsion durch Elektricität 423
Lippmann's Untersuchungen über Elektrocapillarität . . . 423
Entsprechende Versuche von A. König 424
Helmholtz' Erklärung und Theorie der elektrocapillaren Erscheinungen 425
Entsprechende Theorie von Lippmann 427
W. Thomson's Tropfelektrometer 427

b) Contactkräfte zwischen Metallen, Volta'sches Spannungsgesetz.

Helmholtz' Grundgleichung für Metalle 428
Das Volta'sche Spannungsgesetz 429
Verhältniss zur Thermodynamik 429
Frage der Existenz von Contactkräften zwischen Metallen . . 430
Spannungsreihe 432

c) Potentialdifferenz zwischen Metallen und Elektrolyten, Poggendorff's elektromotorisches Gesetz.

Versuche von Ostwald 434
Versuche von Paschen 435
Untersuchungen von Poggendorff 436
Poggendorff's elektromotorisches Gesetz 438
Elektromotorische Kräfte von Amalgamen 440
Weitere Untersuchungen von Paschen 442
Gang des Stromes in Concentrationselementen 443
Versuche von J. Moser 445
Versuche von Zengelis über Elemente mit gleichen Elektroden 446
Einfluss von Zusätzen zur Flüssigkeit auf die elektromotorische Kraft nach Brandenburg 448

Seite

d) Potentialdifferenz zwischen Elektrolyten.

Berechnung für Paschen's Versuche 450
Spannungsreihen für Elektrolyte 451
R. Kohlrausch's Versuche über die Contactkraft von Wasser gegen Säuren und Laugen 452
Naumann's Versuche über das Potential von Metallen in Lösungen ihrer Salze 453

e) Die Gasketten.

Die Grove'sche Gaskette 455
Versuche von Peirce 455
Versuche von Smale 456
Spannungsreihe nach Grove 459
Versuche von Warburg über Vaccuumelektroden und Luftelektroden 459

f) Spannungsreihe der Isolatoren.

Coehn's Versuche über Reibungselektricität und Dielektricität 461
Knoblauch's Versuche 462

g) Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von Temperatur, Druck u. s. f.

Czapski's Versuche über Abhängigkeit von der Temperatur 462
Abhängigkeit von der Temperatur für die Normalelemente . 463
Abhängigkeit vom Druck 463
Abhängigkeit vom Amalgamgehalt 464

Vierzehntes Capitel.

Die verdünnten Lösungen.

Die verdünnten Lösungen (und verdünnten Mischungen) verhalten sich thermodynamisch selbstverständlich nicht anders als die Lösungen überhaupt; die allgemeinen Gleichungen im letzten Capitel des zweiten Bandes gelten also auch für sie. Indessen hat man gefunden, dass man bei ihnen von gewissen weiteren Beziehungen Gebrauch machen darf, die es gestatten, jene Gleichungen erheblich zu vereinfachen und sie aus der, wegen vieler in ihnen enthaltenen noch unbekannten Grössen, zahlenmässig nicht anwendbaren Form, in eine praktisch brauchbare Gestalt überzuführen. Da nun jene Beziehungen auch noch für sich von grossem Interesse sind, so hat sich die Lehre von den verdünnten Lösungen fast zu einem besonderen Wissenszweige ausgebildet, an dem unsere hervorragendsten Physiker und Physiko-Chemiker gearbeitet haben und noch arbeiten. Das Nachfolgende bringt indessen auch Vieles, was sich auf Lösungen überhaupt bezieht, wie ja auch die früheren Auseinandersetzungen die verdünnten Lösungen einbegriffen haben.

82. Das van't Hoff'sche Gesetz.

Die van't Hoff'sche Theorie der verdünnten Lösungen ist bereits S. 118 ff. des zweiten Bandes eingeführt worden. Dort ist eine der Hauptgleichungen dieser Theorie angegeben:

$$1) \qquad p = C\vartheta,$$

woselbst p den osmotischen Druck der Lösung bedeuten sollte.

Da bei Gasen der Partialdruck der Concentration proportional ist so sollte das auch bei Lösungen der Fall sein. Das trifft auch angenähert zu, wie folgende classisch gewordene Angaben nach den Versuchen Pfeffer's für Rohrzuckerlösungen in Wasser darthun:

Gewichtsprocente Zucker $= x$	Osmotischer Druck mm Hg $= p$	$\frac{p}{x}$
1	535	535
2	1016	508
2,74	1518	554
4	2082	521
6	3075	513

Die Zahlen der letzten Spalte sind in der That annähernd gleich und ihre Abweichungen von einander mit wachsender Concentration sind ziemlich unregelmässig vertheilt. Die experimentellen Angaben van't Hoff's selbst für die Gleichung habe ich an der bezeichneten Stelle zum Theil schon angeführt. Zwei Angaben hole ich noch nach. Da C proportional der Concentration c sein soll, haben wir

$$2) \qquad p = C'c\vartheta,$$

also für zwei Lösungen gleichen Druckes und gleicher Substanz (isotonische Lösungen, Bd. II, S. 122), aber verschiedener Temperatur und verschiedener Concentration

$$3) \qquad c_1\vartheta_1 = c_2\vartheta_2.$$

Eine wässerige Lösung von Kupfersulfat enthielt bei 20° C. vom genannten Stoff 17,33 Proc., bei 80° C. sollte sie hiernach bei gleichem osmotischen Druck enthalten $\frac{17{,}33\,(293)}{353} = 14{,}3$ Proc., Soret fand 14,03 Proc. Eine andere entsprechende Lösung besass bei 20° C. vom Sulfat 29,867 Proc., und bei 80° C. statt der berechneten 23,871 Proc. zeigte sie 24,8 Proc.

Dass der osmotische Druck einem Gasdrucke äquivalent ist, glaubt van't Hoff unter Zugrundelegung des Henry'schen Gesetzes (Bd. II, S. 432) durch einen Kreisprocess nach Art des Bd. II, S. 118 vorgeführten, nur mit zwei Cylindern statt eines Cylinders beweisen zu können [1]). Aber wie alle Beweise dieses geistvollen Forschers ist auch dieser so aphoristisch gehalten, dass man bei der Wiedergabe leicht in Missdeutung seiner Ansicht verfällt. Ausserdem erscheint mir der Beweis bereits in der Anlage das zu enthalten, was erst bewiesen werden soll. Denn es wird die osmotische Arbeit von vornherein wie die eines Gasdruckes angesetzt. Auch glaube ich nicht, dass ein thermodynamischer oder sonstiger Beweis je über die physikalische Bedeutung einer Grösse entscheiden kann. Das vermag nur eine Definition nach Analogie oder die Erfahrung zu leisten. Doch wiederhole ich diesen Beweis in der Darstellung von Svante Arrhenius [2]), und zwar

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 1, S. 489 ff.
[2]) Lehrbuch der Elektrochemie, Leipzig 1901, S. 73 ff.

lediglich um zu zeigen, dass der osmotische Druck einer gesättigten Lösung eines Gases proportional ist der Concentration der Lösung, falls die Lösung so verdünnt ist, dass für sie das allgemeine van't Hoff'sche Gesetz gilt. In zwei Cylindern A, B befinde sich ein Gas in Berührung mit seiner Lösung in einer Flüssigkeit im Gleichgewicht, die Gasdrucke seien p, p_1, die osmotischen Drucke π, π_1, und zwar sei $p < p_1$. In beiden Cylindern herrsche die gleiche Temperatur ϑ, die sich auch während aller folgenden Operationen nicht ändern soll. 1. Wir lassen die Menge M Gas aus dem Cylinder A nach dem B übergehen, die Arbeit beträgt, indem angenommen wird, dass M so klein ist, dass weder in A noch in B der Druck sich ändert,

$$W_1 = MR\,log\,\frac{p}{p_1}.$$

2. Diese Menge M presst man aus dem Gasraum in die Lösung über; im Gasraum verschwindet sie, die Arbeit soll sein

$$W_2 = -MR\vartheta.$$

Nach diesem Ausdruck für die Arbeit ist das Verschwinden der Gasmenge M offenbar so dargestellt, dass diese unter Erhaltung von Druck und Temperatur durch Entziehung von Wärme condensirt wird; das Volumen, in das sie zuletzt übergeht, wird gegenüber dem ursprünglichen vernachlässigt. Die condensirte Gasmenge M als Flüssigkeit vermischt sich nun mit der Lösung, die dazu erforderliche Arbeit wird gegenüber den anderen Arbeiten vernachlässigt, das heisst, die Diffusion von Flüssigkeiten in einander wird als ein arbeitsloser Vorgang angesehen, wie die von Gasen in einander. Das ist die hier in Betracht kommende Annahme, nicht, dass „keine Arbeit nöthig ist, da Gas und Lösung im Gleichgewicht stehen". Denn erstens würde ein bestehendes Gleichgewicht verlangen, dass nicht allein die Gasmenge M in die Lösung übergeht, sondern umgekehrt aus der Lösung die gleiche Gasmenge M in den Gasraum eintritt. Zweitens kann bei der obigen Arbeitsangabe das Gas M nicht als Gas in die Lösung gehen; denn soll ein Gas, ohne Druck und Temperatur zu ändern, aus einem Raum lediglich als solches verschwinden, so bedeutet das, dass es aus diesem Raum einfach abgetrennt wird, und die Arbeit W_2 müsste mit Null angesetzt werden. Da gleichwohl der Vorgang so betrachtet wird, als hätte sich die Gasmenge in der Lösung gelöst, so haben wir die zweite Annahme, dass durch die Auflösung das condensirte Gas seine Natur als Gas wieder angenommen hat. Das ist schon eine petitio principii. Und eigentlich würde sie eine weitere Arbeit verlangen, die der Arbeit W_2 entgegengesetzt gleich ist, indem das condensirte Gas wieder in ein Gas übergeht, und zwar isopiestisch-isothermisch. Gerade dieser Process zeigt recht deutlich, dass ohne eine Einsicht in den Mechanismus des Vorganges beim Auflösen von einer einigermaassen einwandfreien

Berechnung der Arbeiten durch — ich möchte sagen Pauschalansätze — nicht wohl die Rede sein kann. Fahren wir jedoch in der Betrachtung fort. 3. Da die Lösung durch die Zuführung des Gases die Concentration geändert hat, lassen wir durch eine für das Gas undurchlässige, für das Lösungsmittel durchlässige Membran soviel Lösungsmittel in die Lösung eintreten, bis die frühere Concentration erreicht ist. Diese Arbeit muss proportional M sein und sie wird angesetzt zu

$$W_3 = + MR\vartheta,$$

also genau so berechnet, wie wenn es sich um Entstehung eines das Gas M compensirenden Gases durch Verdampfung des Lösungsmittels in den Lösungsraum bei Erhaltung von Druck und Temperatur handelte, und es gilt hiervon das nämliche, was unter 2. gesagt ist. 4. Man trennt von der Lösung, die so an Quantität zugenommen hat, eine Menge ab, welche eine Gasmenge gleich der zugeführten, also M enthält. Diese schliesst man in eine nur für Wasser durchlässige Hülle und lässt soviel Wasser eintreten, bis der osmotische Druck von π_1 in π übergegangen ist. Die Arbeit wird angesetzt mit

$$4) \qquad W_4 = MR \log \frac{\pi_1}{\pi},$$

genau wie wenn der osmotische Druck ein Gasdruck wäre. 5. Man vereinigt diese neue Lösungsmenge mit der Lösung im Cylinder A, wodurch sich in dieser nichts ändert, als die Quantität. Nun zieht man aus der Lösung in A die ganze Flüssigkeitsmenge, welche mit der hinzugefügten Lösungsmenge hineingekommen ist, heraus. Die Arbeit soll sein

$$5) \qquad W_5 = - MR\vartheta,$$

also wie wenn diese Flüssigkeitsmenge aus dem Gaszustande sich in eine Flüssigkeit condensirt. Die Lösung in A enthält dann gegen früher die Menge M Gas mehr. Diese wird 6. auf dem umgekehrten Wege wie unter 2. in den Gasraum verbracht. Die Arbeit wird daher angesetzt mit

$$W_6 = + MR\vartheta.$$

Nunmehr ist alles in den früheren Zustand zurückgelangt, und wie leicht zu übersehen, ist auch ebenso viel Wärme verbraucht wie entwickelt worden.

Da nun

$$W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5 + W_6 = 0$$

sein muss, so folgt

$$MR\vartheta\left(\log \frac{p}{p_1} + \log \frac{\pi_1}{\pi}\right) = 0\,,$$

oder

$$6) \qquad \frac{p}{p_1} = \frac{\pi}{\pi_1},$$

d. h. die Gasdrucke über zwei Gaslösungen stehen im Verhältniss der osmotischen Drucke dieser Lösungen. Nach dem Henry'schen Gesetze (Bd. II, S. 432) sind die Concentrationen c, c_1 zweier Lösungen eines Gases proportional den Drucken, unter denen die Lösungen stehen, demnach haben wir

$$7) \qquad \frac{\pi}{\pi_1} = \frac{c}{c_1}.$$

So ist dieser wichtige Satz wenigstens für Gaslösungen bewiesen, freilich unter den angegebenen Voraussetzungen und unsicher genug. Dass man ferner aus der Gleichung $\frac{p}{p_1} = \frac{\pi}{\pi_1}$ schliessen müsste, dass die osmotischen Drucke Gasdrucken äquivalent sind, ist richtig, aber in dem Beweis für diese Gleichung ist dieses ja schon vorausgesetzt. Der ganze Process ist so angeordnet, dass man sich eigentlich nur um die Richtigkeit der beiden logarithmisch ausgedrückten Arbeiten zu sorgen braucht. Alle anderen Arbeiten heben sich paarweise auf. Gleichwohl ist die Ableitung nicht gesichert, denn es steht erstens nicht fest, ob die Theile des Processes, deren Arbeiten entgegengesetzt gleich sind, sich wirklich in Umkehrung von einander ausführen lassen, beispielsweise der sechste Theilvorgang umgekehrt wie der zweite. Sodann ist auch die Berechnung der übrig bleibenden Arbeiten mit denjenigen Ungewissheiten behaftet, die hier und an anderen Orten (Bd. II, S. 117 ff.) namhaft gemacht sind. Praktisch ausführbar ist der ganze Process nicht. Ausserdem lehrt die Ableitung, dass für das Gas in der Lösung dasselbe Molekulargewicht angenommen ist, das ihm ausserhalb derselben zukommt; Dissociation und Association der Molekeln soll also nicht stattfinden.

Ferner ist in dem ganzen Process angenommen, dass das Gas in der Lösung sich genau so verhält, wie im freien Gasraum. Daraus folgt, dass wir uns das Gas im Gasraum auch ersetzt denken können durch dieses Gas in einer neuen Lösung, wenn es in dieser nur das gleiche Molekulargewicht hat. Sind danach in den beiden Cylindern über den Lösungen nicht Gase, sondern diese in anderen Flüssigkeiten gelöst enthalten, in denen sie die osmotischen Drucke φ, φ_1 ausüben, so hätten wir

$$8) \qquad \frac{\varphi}{\varphi_1} = \frac{\pi}{\pi_1} \quad \text{oder} \quad \frac{\varphi}{\pi} = \frac{\varphi_1}{\pi_1}.$$

Das Verhältniss der osmotischen Drucke in isotonischen Lösungen eines Gases ist also für alle diejenigen Lösungsmittel von derselben Grösse, in welchen das Gas das gleiche Molekulargewicht hat. Nach dem Henry'schen Gesetze gilt das nämliche für das Verhältniss der Concentrationen.

Wenn man nun van't Hoff's Ansicht von der Constitution der gelösten Stoffe in Lösungen bei gehöriger Verdünnung folgt, so ist auch

jede gelöste Flüssigkeit und jeder gelöste feste Körper in dem Lösungsmittel als Gas enthalten oder verhält sich wenigstens wie ein Gas. Der vorstehende Satz würde also allgemein gelten für alle beliebigen gelösten Substanzen in gehörig verdünnten Lösungen. Auf S. 449 des zweiten Bandes dieses Buches ist ein Beispiel angegeben, welches hierher gehört, ich führe die Zahlen jetzt vollständiger an. Es handelt sich um eine Lösung, Bernsteinsäure in Wasser, welche mit Aether geschüttelt wird, bis Gleichgewicht eintritt. Die Concentration c_1 (in Wasser) und c_2 (in Aether) sind als Anzahl Gramm in 10 ccm des Lösungsmittels gerechnet.

c_1	c_2	$\frac{c_1}{c_2}$
0,024	0,005	5,2
070	13	5,2
121	22	5,4
236	41	5,7
365	61	6,0
420	67	6,3
486	73	6,6

Hat die Bernsteinsäure im Wasser wirklich das nämliche Molekulargewicht wie im Aether, so sollten die Zahlen der letzten Spalte alle einander gleich sein. Das ist annähernd der Fall, indem sie aber mit wachsender Concentration der Lösungen ansteigen, nimmt entweder das Molekulargewicht der Säure im Wasser stetig zu oder in dem Aether stetig ab. Ersteres würde bedeuten, dass die Säure im Wasser dissociirt wird, aber mit steigender Concentration immer weniger zerfällt, und das ist dem anderen gegenüber das wahrscheinlichere, welches Aggregirung von Molekeln der Säure im Aether voraussetzen würde. Das Verhältniss der Concentrationen ist die an der bezeichneten Stelle meines Buches „Theilungscoëfficient“ genannte Grösse, auf deren Abhängigkeit von der Concentration und von der Temperatur dort schon hingewiesen ist.

Der letzte Satz verlangt nicht, dass die gelöste Substanz in den Lösungen überhaupt unverändert sein soll, sondern nur, dass die Dissociation (oder Association) in allen Lösungen gleich gross ausfällt.

So schön alle diese Ergebnisse sind, so darf man doch die Unsicherheit ihrer theoretischen Grundlagen nicht ausser Acht lassen. Der „osmotische Druck“ spielt eine etwas problematische Rolle, und wenn mit ihm wie mit einem gewöhnlichen Gasdruck operirt wird und namentlich Arbeiten berechnet werden, so unterliegt das mannigfachen Zweifeln. Dazu kommt, dass auch über die Art, wie diese Arbeiten zu berechnen sind, keine Sicherheit besteht. Der Urheber der Theorie van't Hoff hat als „osmotische Arbeit“ das Product des osmotischen

Druckes in die Volumenänderung angesetzt, welche eintritt, wenn man aus einer Lösung eine willkürlich als Einheit gewählte Menge des Lösungsmittels herauspresst. Offenbar ist dieser Ausdruck sehr unbestimmt. Herr Noyes[1]) glaubte ihn dahin verschärfen zu müssen, dass dabei die Concentration erhalten bleiben muss, als wenn das Lösungsmittel zu einer unendlich grossen Menge Lösung hinzugefügt oder einer unendlich grossen Menge Lösung entzogen wäre, und er berechnet für compressible Flüssigkeiten die Arbeiten nach der Formel

9) $$p \Delta V = p \frac{V_0}{1 + p \frac{\beta}{2}},$$

woselbst V_0 die während der Arbeit hinzugefügte oder entzogene Raummenge Lösungsmittel, und β den Compressionscoëfficienten des Lösungsmittels bedeutet. Herr Dieterici widerspricht dieser Behauptung[2]). Er meint, für die Arbeitsberechnung käme es nur auf die Volumenänderung an, nicht darauf, was noch nebenbei geschieht. Richtig verstanden wird man ihm darin beistimmen, wenn es sich lediglich um die äussere Druckarbeit handelt. Aber was ist als Volumenänderung anzusehen, wenn diese eben dadurch hervorgebracht wird, dass Substanz aus der Lösung herausgepresst wird oder in die Lösung hineingepresst wird? Wir haben es hier eben nicht mehr mit der Arbeit eines allseitig wirkenden, eine Substanz, ohne ihre Menge selbst zu vermehren oder zu vermindern, allseitig zusammen drängenden oder aus einander ziehenden Druckes zu thun. Hier wirkt der Druck so, dass er Substanz heraus- oder hineindrängt. Mir scheint daher, dass man seine Arbeit so zu berechnen hat, wie die einer Kraft, welche Masse forttreibt, also einfach als Kraft multiplicirt mit Weg. So habe ich sie bei der Ableitung des van't Hoff'schen Gesetzes (Bd. II, S. 118 ff.) berechnet, und es ergab sich, dass als Volumenänderung die der ganzen Lösung angesehen werden müsse; sie war für kleine Arbeitsleistungen berechnet: durch die Masse des entfernten oder in die Lösung gethanen Wassers dividirt durch die Dichte der Lösung, und der allgemeine Ausdruck ergab

10) $$d W = p \frac{s_w}{s_l} v_1,$$

wo v_1 also klein ist. Der Ausdruck gilt, ob s_l sich während der Arbeitsleistung ändert oder nicht, da nur kleine Grössen zweiter Ordnung in Betracht kommen. Die Volumenänderung wäre

11) $$\Delta v = \frac{s_w}{s_l} v_1,$$

wo v_1 das Volumen des heraus- oder hineingepressten Wassers ist.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 28, S. 220.
[2]) Ebenda, Bd. 29, S. 139.

Herr Dieterici betrachtet ebenfalls die Volumenänderung der Lösung als entscheidend. Er berechnet diese Volumenänderung in folgender Weise. Eine Lösung von der Masse M enthalte x Procente gelöster Substanz, so ist die Masse dieser gelösten Substanz $\frac{x}{100} M$ und die des Lösungsmittels $\left(1 - \frac{x}{100}\right) M$. Die Concentration beträgt $\frac{x}{100}$. Nun entziehen wir der Lösung 1 Masseneinheit Wasser, so geht die Menge Wasser über in $\left(1 - \frac{x}{100}\right) M - 1$, also die Concentration in

$$\frac{\frac{x}{100} M}{\frac{x}{100} M + \left(1 - \frac{x}{100}\right) M - 1} = \frac{x + \frac{x}{M - 1}}{100}.$$

Die Aenderung der Concentration beträgt $\frac{x}{M - 1} \frac{1}{100}$, woraus folgt, dass die Dichte ϱ sich ändert um $\frac{x}{M - 1} \frac{d\varrho}{dx}$. Die Volumenänderung der Lösung wird nunmehr

$$12) \qquad \Delta v = \frac{M}{\varrho} - \frac{M - 1}{\varrho + \frac{x}{M - 1} \frac{d\varrho}{dx}}.$$

Für grosse Mengen Lösung geht das über in

$$13) \qquad \Delta v = \frac{1}{\varrho} \left(1 + \frac{x}{\varrho} \frac{d\varrho}{dx}\right).$$

Diese Berechnungsweise für die Arbeitsermittelung ist gültig, wenn constanter Druck in Frage kommt. Ist das nicht der Fall, so denken wir uns nur die Masse dm Wasser entzogen, es wird dann

$$14) \qquad \Delta v = \frac{M}{\varrho} - \frac{M - dm}{\varrho + \frac{x\,dm}{M - dm} \frac{d\varrho}{dx}}$$

und das giebt bis auf unendlich kleine Grössen zweiter Ordnung $\frac{dm}{\varrho}$, d. h. also $\frac{s_w v_1}{s_l}$ nach unserer früheren Bezeichnungsweise. Herrn Dieterici's Berechnungsweise und die meinige führen also zu demselben Ergebniss [1]).

[1]) Vgl. auch Hulett in der Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 42 (1903), S. 366 ff.

Wir kehren jetzt zu dem van't Hoff'schen Gesetze selbst zurück, indem wir es als gültig annehmen. Für jede Substanz in einer gehörig verdünnten Lösung soll also sein

$$15) \qquad pv = R\vartheta,$$

woselbst p der osmotische Druck, v das specifische Volumen der gelösten Substanz in der Lösung, ϑ die Temperatur dieser Substanz in der Lösung zu bedeuten hat.

Wegen der Grösse R macht van't Hoff die weitere Hypothese, dass, wenn die Substanz in der Lösung das nämliche Molekulargewicht hat wie im Gas- oder Dampfzustande, dieses R den ihm vermöge der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung zukommenden Werth besitzen soll. Ist also $\mathfrak{v}$ das Molekularvolumen der Substanz in der Lösung so gross wie im Gas- oder Dampfzustande bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, so haben wir in der Lösung

$$16) \qquad p\mathfrak{v} = \overline{R}\vartheta$$

und $\overline{R}$ ist die bekannte Gasconstante.

Das ist aber das Avogadro'sche Gesetz, welches also für Substanzen der bezeichneten Art in Lösung in gleicher Weise gelten soll wie im Gas- oder Dampfzustande. Die Erweiterung auf beliebige Substanzen wird später gegeben werden.

Geprüft hat van't Hoff dieses Gesetz auf eine sehr elegante Weise. Rohrzucker ist anscheinend eine Substanz, welche in wässeriger Lösung das nämliche Molekulargewicht besitzt, das ihm auch sonst zukommt, und auf Lösungen dieser Substanz bezogen sich auch Pfeffer's Untersuchungen.

Es sei 1 g Zucker $C_{12}H_{22}O_{11}$ in 100 g Wasser gelöst, was zusammen 100,6 ccm Lösung ergiebt. Da eine Molekel Zucker 342 g, eine Molekel Wasserstoff 2 g beträgt, so ist das Gramm Zucker in den 100,6 ccm Lösung hinsichtlich der Molekelnzahl äquivalent $\frac{2}{342}$ g Wasserstoff. 1 g Wasserstoff hat bei 0^0 und unter dem Druck von 1 Atm. ein Volumen von 11 165,7 ccm, $\frac{2}{342}$ g Wasserstoff ergeben also 65,3 ccm. Da der Zucker in der Lösung das Volumen 100,6 ccm einnimmt, so müsste, um dieses Volumen zu haben, der Wasserstoff unter dem Drucke $\frac{65,3}{100,6}$, das ist etwa 0,649 Atm., stehen. Die osmotischen Drucke jener Lösung bei verschiedenen Temperaturen sind also zu vergleichen mit der Grösse $0{,}649\,(1 + 0{,}003\,67\,t)$ bei Wasserstoff. van't Hoff giebt folgende Zusammenstellung nach Pfeffer's Untersuchungen:

Temperatur	Osmotischer Druck	$0{,}649(1 + 00367\,t)$
6,8	0,664	0,665
13,7	0,691	0,681
14,3	0,671	0,682
15,5	0,684	0,686
22	0,721	0,701
32	0,716	0,725
36	0,746	0,735

Die Uebereinstimmung muss wohl als gut bezeichnet werden. Das Gramm Zucker in den 100 g Wasser gelöst befindet sich also in einem Zustande vergleichbar $\frac{1}{171}$ g Wasserstoff unter dem Druck von $0{,}649(1 + 0{,}003\,67\,t)$ Atm. Angenommen ist freilich, dass Zucker sich in Wasser nicht dissociirt, sein Molekulargewicht darin ebenso gross ist wie im freien Zustande. Die Formeln berührt das nicht, nur die unmittelbare Vergleichung mit freien Gasen.

Am meisten anfechtbar ist nach van't Hoff die Annahme der Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes für Lösungen. Er verbessert deshalb seine Formel dahin, dass er setzt

17) $$p v = \overline{R} i \vartheta.$$

Die Grösse i ist charakteristisch für jede gelöste Substanz. Wie sie ermittelt wird, soll später dargelegt werden. Einstweilen bemerken wir, dass $\overline{R}$ ersetzt ist durch $\overline{R}i$.

Verfolgt man den Beweis des Guldberg-Waage'schen Gesetzes [Bd. I, S. 233, Gleichung 21_3)], wie er an der angeführten Stelle gegeben ist, so bemerkt man, dass sich durch Einführung der Grösse $\overline{R}i$ an Stelle von $\overline{R}$ nichts darin ändert, falls man nur an Stelle der Molekelzahlen ν_1, ν_2 u. s. f. setzt, die ν multiplicirt mit den betreffenden i, also wird dieses Gesetz übergehen in

18) $$K c_1^{\nu_1 i_1} c_2^{\nu_2 i_2} c_3^{\nu_3 i_3} \ldots = c_1'^{\nu'_1 i'_1} c_2'^{\nu'_2 i'_2} c_3'^{\nu'_3 i'_3} \ldots$$

wo K eine andere Constante ist als in fener Gleichung. Diese Form nimmt van't Hoff in der That für die Reactionen gelöster Substanzen in verdünnten Lösungen, z. B. für die Dissociation derselben, an. Als Beispiel führt er das Gleichgewicht an zwischen den Lösungen von $CO_3Ba + SO_4K_2$ und $SO_4Ba + CO_3K_2$. Das Schema ist (Bd. II, S. 409)

$$CO_3Ba + SO_4K_2 \rightleftarrows SO_4Ba + CO_3K_2.$$

Sind die Concentrationen von SO_4K_2 und CO_3K_2 gleich c bezw. c', so fanden Guldberg und Waage

$$\log c - \log c' = K.$$

Nun sind, da es sich um Reactionen zwischen einzelnen Molekeln

handelt, die ν gleich 1, ferner ist für SO_4K_2 in wässeriger Lösung das $i = 2{,}11$, für CO_3K_2 in gleicher Lösung $i = 2{,}26$, also

$$2{,}11 \log c - 2{,}26 \log c' = K$$

oder

$$\log c - 1{,}07 \log c' = K_1,$$

der Form nach fast dieselbe Formel, welche die genannten Forscher aus ihrer Untersuchung entnommen haben.

Zweitens handele es sich um das Gleichgewicht

$$Na_2SO_4 + 2\,HNO_3 \rightleftarrows H_2SO_4 + 2\,NaNO_3.$$

Die Guldberg-Waage'sche Regel ergiebt hier in leicht verständlicher Bezeichnung

$$\log \nu_{Na_2SO_4} + 2 \log \nu_{HNO_3} - \log \nu_{H_2SO_4} - 2 \log \nu_{NaNO_3} = K,$$

die abgeleitete Formel führt, weil

$$i_{Na_2SO_4} = 1{,}91,\ i_{HNO_3} = 1{,}94,\ i_{H_2SO_4} = 2{,}06,\ i_{NaNO_3} = 1{,}82$$

ist, zu fast derselben Beziehung, denn die i weichen alle von 2 nur wenig ab.

van't Hoff bringt noch eine Anzahl anderer Beispiele bei mit stark verschiedenen Werthen der i, in denen immer relativ gute Uebereinstimmung mit aus der Erfahrung ermittelten Formeln herrscht.

Nennt man übrigens (N_{12}) die Zahl aller in eine Lösung gethanen Molekeln vor etwaiger Zersetzung, N'_{12} die in der Lösung von dem gelösten Stoff unzersetzt bleibende Zahl Molekeln, $\overline{N}_{12} = (N_{12}) - N'_{12}$ die Zahl derjenigen Molekeln, welche zersetzt werden, und zerfällt eine dieser Molekeln des Stoffes in k-Ionen, so ist

19) $$i = \frac{N'_{12} + k\overline{N}'_{12}}{N'_{12} + \overline{N}'_{12}} = \frac{N'_{12} + k\overline{N}'_{12}}{(N_{12})}$$

und die Zahl $\overline{N}'$ aller einzelnen Molekeln der gelösten Substanz in der Volumeneinheit Lösung

20) $$\overline{N}' = N'_{12} + k\,\overline{N}'_{12}.$$

Der Umstand, dass diese Molekeln von sehr verschiedener Art sein können, kommt nicht zum Ausdruck. Schreiben wir nun die Gleichung 17) in der Form

$$p\frac{v}{i} = R\vartheta$$

und setzen

21) $$\frac{v}{i} = \bar{v},$$

so wird

$$p\bar{v} = R\vartheta,$$

und es ist $\bar{v}$ eine Art durchschnittliches specifisches Volumen der gelösten Substanz in der Lösung, nämlich

22) $$\bar{v} = \frac{N'_{12} + \overline{N}'_{12}}{N'_{12} + k\overline{N}'_{12}} v.$$

Die Ionen, in welche die dissociirten Molekeln zerfallen sind, können nun verschiedenes Molekulargewicht haben, etwa m'_1, m'_2, m'_3 ... Von Ionen der ersten Art seien in einer unzerlegbaren Molekel enthalten k_1, von solchen der zweiten Art k_2 u. s. f. Ferner bedeute m_{12} das Molekulargewicht einer unzerlegbaren Molekel, so haben wir

23) $$k = k_1 + k_2 + k_3 + \cdots$$

24) $$m_{12} = k_1 m'_1 + k_2 m'_2 + k_3 m'_3 + \cdots$$

und als mittleres Molekulargewicht $\bar{m}$ der ganzen Substanz in der Lösung

25) $$\bar{m} = \frac{N'_{12} m_{12} + \overline{N}'_{12}(k_1 m'_1 + k_2 m'_2 + k_3 m'_3 + \cdots)}{N'_{12} + k\overline{N}'_{12}}.$$

Setzen wir

26) $$\bar{v} = \bar{m}\bar{v} = \frac{N'_{12} m_{12} + \overline{N}'_{12}(k_1 m'_1 + k_2 m'_2 + k_3 m'_3 + \cdots)}{N'_{12} + k\overline{N}'_{12}} \cdot \frac{N'_{12} + \overline{N}'_{12}}{N'_{12} + k\overline{N}'_{12}} v$$

und wieder

27) $$\bar{m} R = \overline{R},$$

so wird

28) $$p\bar{v} = \overline{R}\vartheta;$$

das Avogadro'sche Gesetz bleibt auch jetzt bestehen, nur mit dem besonders zu berechnenden $\bar{v}$.

Wenn wir jetzt die gelöste Substanz so betrachten, als ob es sich um eine Substanz von Gasen mit den Molekulargewichten m_{12}, m'_1, m'_2, m'_3 ... und den auf Raumeinheit bezogenen Molekelnzahlen $n_0, n' k_1, n' k_2, n' k_3$ ... handelt und von den Formeln in Abschnitt 31 des ersten Bandes, S. 197 ff. [1]) Gebrauch machen, so haben wir

29) $$\bar{v} = \frac{1}{\frac{1}{v_0} + \frac{1}{v'_1} + \frac{1}{v'_2} + \frac{1}{v'_3} + \cdots},$$

somit nach 28)

30) $$\frac{N'_{12} + \overline{N}'_{12}}{N'_{12} + k\overline{N}'_{12}} v = \frac{1}{\frac{1}{v_0} + \frac{1}{v'_1} + \frac{1}{v'_2} + \frac{1}{v'_3} + \cdots}.$$

In der van't Hoff'schen Theorie ist nun nicht ausdrücklich gesagt, was eigentlich in der erweiterten Formel $pv = Ri\vartheta$ die Grösse v

[1]) Ich benutze diese Gelegenheit, um einen Druckfehler daselbst zu corrigiren, die Formel 14) muss selbstverständlich lauten

$$v = \frac{1}{\frac{m_1}{m}\frac{1}{v_1} + \frac{m_2}{m}\frac{1}{v_2} + \cdots + \frac{m_i}{m}\frac{1}{v_i}}.$$

für ein Volumen sein soll, es wird nur folgendermaassen geschlossen: In gewissen Lösungen ist der osmotische Druck grösser, als er zufolge des einfachen Gesetzes $pv = R\vartheta$ sein sollte, und es wird ein Analogon aus dem Verhalten von Dämpfen genommen. Dabei können nur Dämpfe mit Condensation (Bd. I, S. 228 ff.) in Frage kommen. Dissociiren sich solche Dämpfe, denen ohne Dissociation das specifische Volumen v zukommt, so ist der Druck nach der Dissociation, gleiche Temperatur vorausgesetzt, grösser als $\frac{R\vartheta}{v}$; ist die Vergrösserung $i$fach, so wäre dieser Druck also $p = i\frac{R\vartheta}{v}$. Da nun, wenn das specifische Volumen nicht auf den undissociirten Zustand, sondern auf den dissociirten bezogen und als solches mit $\bar{v}$ bezeichnet wird, gleichwohl $p = \frac{R\vartheta}{\bar{v}}$ sein muss, so würde folgen, dass die Grösse v in der erweiterten van't Hoff'schen Gleichung nicht das wirkliche specifische Volumen $\bar{v}$ der betreffenden Substanz in der Lösung ist (also nicht $\frac{V}{M}$, woselbst M die gelöste Masse Substanz, V das Volumen der Lösung bedeutet), sondern dasjenige specifische Volumen, welches ihr unter gleichem Druck und gleicher Temperatur in undissociirtem Dampfzustande zukommen würde. Dieses also nicht wirkliche specifische Volumen v wäre durch die Gleichung 2) bestimmt, oder durch die Gleichung 30), falls die darin enthaltenen einzelnen v, die sich auf den Zustand aller einzelnen Bestandtheile der gelösten Substanz in der Lösung beziehen, bekannt sind. Giebt es für die Substanz eine Temperatur ϑ' und einen Druck p', bei der sie ohne Dissociation verdampft, so dass ihr aus der Dampfdichte ermitteltes specifisches Volumen ist $v' = \frac{R\vartheta'}{p'}$, so wäre auf Temperatur ϑ und Druck p umgerechnet $v = \frac{p'}{p}\frac{\vartheta}{\vartheta'}v'$, und indem $\bar{v} = \frac{V}{M}$ ist, erhielten wir

$$31) \qquad N'_{12} + k\bar{N}'_{12} = (N'_{12} + \bar{N}'_{12})\frac{p'}{p}\frac{\vartheta}{\vartheta'}\frac{v'}{\bar{v}},$$

eine Gleichung zur Bestimmung von k, der Zahl Ionen, in die eine Molekel bei der Lösung zerfällt; oder

$$32) \qquad i = \frac{v}{\bar{v}},$$

eine Gleichung zur Ermittelung des van't Hoff'schen Factors i. Wir werden später noch mehrere andere Methoden kennen lernen, die zur Bestimmung dieser so wichtig gewordenen Grösse dienen. An dieser Stelle will ich nur eines noch erwähnen. Aus Gründen, die sich

später ergeben werden (S. 76), nennt Svante Arrhenius[1]) die unzersetzten Molekeln die „inactiven", diejenigen dagegen, die eine Zersetzung erfahren, die „activen" Molekeln. Das Verhältniss der Zahl der activen Molekeln der Substanz zu der Zahl aller Molekeln dieser Substanz (die Molekeln immer unzersetzt gedacht) bezeichnet er als „Activitätscoëfficient". Dieser Coëfficient ist also

$$33) \qquad \alpha = \frac{\overline{N}'_{12}}{N'_{12} + \overline{N}'_{12}}$$

und hängt mit der van't Hoff'schen Constante i zusammen durch die Beziehung

$$34) \qquad i = 1 + (k - 1)\,\alpha.$$

Für sich nicht dissociirende Stoffe ist $\alpha = 0$, $i = 1$, für vollständig in Ionen dissociirbare dagegen wird $\alpha = 1$, $i = k$. Die grosse Reihe von Zahlen, die der genannte Forscher über die Werthe von α und i und deren Zusammenhang beibringt, werden später zu erwähnen sein.

Die Betrachtung des van't Hoff'schen Gesetzes lehrt aber allgemein für verdünnte Lösungen, dass die in Volumeneinheit einer Lösung vorhandene Zahl Molekeln (unzersetzte und Ionen der zersetzten) proportional ist dem osmotischen Druck; und umgekehrt, der osmotische Druck proportional dieser Zahl Molekeln, dass ferner, wenn eine Substanz sich auf mehrere Lösungsmittel vertheilt, dieses nach Maassgabe der osmotischen Drucke geschieht, und unabhängig von der absoluten Menge der zur Lösung gelangenden Substanz. Befinden sich mehrere Substanzen in einer Lösung, so ist der Gesammtdruck gleich der Summe der Partialdrucke für die einzelnen Substanzen, deren jeder proportional ist der in der Volumeneinheit der Lösung vorhandenen Zahl getrennter Molekeln der betreffenden Substanz.

Das entspricht dem Dalton'schen Gesetze bei Gasen. Mit anderen Worten: Alle auf Gase und ihre Gemische sich beziehenden Gesetze sollen für Substanzen in verdünnten Lösungen Anwendung finden.

Wir werden deshalb auch unter molekular-osmotischer Concentration einer Lösung die Anzahl Molekeln (unzersetzte + Ionen) der betreffenden Substanz oder Substanzen in der Volumeneinheit der Lösung verstehen, während die molekulare Concentration bedeuten soll die Anzahl Molekeln der Substanz oder Substanzen, welche zu einer Volumeneinheit Lösung gelöst sind, indem diese Molekeln alle unzersetzt gedacht sind. Diesen Unterschied hat besonders Herr

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem., Bd. 1 (1887), S. 631 ff.

Hamburger[1]) hervorgehoben. Zugleich ist zu bemerken, dass es sich hier nicht bloss um elektrolytische Zersetzung in Ionen handelt, sondern um Zersetzung überhaupt, ebenso wie auch um Verbindung von Molekeln. Gleichwohl ist bei der Anwendung dieser Sätze grosse Vorsicht geboten, sie beziehen sich genau genommen nur auf den Zusammenhang zwischen Druck, Molekelnzahl und Temperatur. Es ist also z. B. nicht zulässig, aus der van't Hoff'schen Gleichung zu schliessen, dass eine gelöste Substanz thermisch sich wie ein Gas ausdehnt, denn die Substanz in der Lösung ist durchaus an die Lösung gebunden, und ihre Volumenvergrösserung durch Temperaturvermehrung kann nur derjenigen der Lösung folgen. Namentlich klar wird dieses, wenn man sich die Lösung ohne Berührung mit dem Lösungsmittel oder der Substanz vorstellt, wie überhaupt die van't Hoff'sche Beziehung immer thermodynamisches Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel zur Voraussetzung hat. Es ist daher auch besser, sie in der Form

$$28_2) \qquad p = N\overline{R}\vartheta$$

zu schreiben, woselbst N die Zahl Molekeln (Nichtdissociirte und Ionen und Associirte) der gelösten Substanz in der Lösung bedeutet. Ohne Berührung mit dem Lösungsmittel ändert sich diese Zahl thermisch fast gar nicht, wenn nicht etwa die Temperaturänderung Aenderung der Dissociation oder Association mit sich bringt. Wo aber die Gebundenheit der gelösten Substanz an die Lösung nicht in Frage kommt, darf diese Substanz wie ein Gas behandelt werden, und um so eher, je verdünnter die Lösung ist. Sie dürfte es auch allgemein, wenn die Substanz aus der Lösung, gleichwohl im Zustande, in dem sie sich in der Lösung befindet, herausgezogen werden könnte, was aber physikalisch nur für gelöste Gase möglich ist.

Zu bemerken ist noch, dass man diese Betrachtungen auch auf Lösungen in festen Körpern ausdehnt, beispielsweise auf Legirungen.

Das van't Hoff'sche Gesetz in seiner allgemeinsten Fassung erleidet, wie das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz bei Gasen, erhebliche Ausnahmen, die mit wachsender Concentration zunehmen. Lösungen, für deren gelöste Substanzen es hinreichend gilt, nennen wir, nach Analogie der idealen Gase, „ideale Lösungen"; es sind im Wesentlichen sehr stark verdünnte Lösungen, insbesondere also auch Lösungen schwerlöslicher Substanzen, selbst wenn diese gesättigt sind. Die Gründe für diese Ausnahmen werden bei den gelösten Substanzen den bei Gasen angenommenen entsprechen. Sie werden jedoch verwickelter als bei Gasen sein, weil auch die Molekeln des Lösungsmittels zu berücksichtigen sind, so dass es sich ausser um die Kraftwirkungen zwischen den Molekeln der gelösten Substanz, auch noch um die zwischen diesen

[1]) Osmotischer Druck und Ionenlehre in den Medicinischen Wissenschaften, Wiesbaden 1902, S. 14.

Molekeln und den Molekeln des Lösungsmittels handeln wird. Herr Barmwater hat versucht, unter Zugrundelegung der van der Waals'schen Zustandsgleichung, die van't Hoff'sche Gleichung zu erweitern [1]). Seiner Kritik der voraufgegangenen entsprechenden Ableitungen von Bredig [2]) und Noyes [3]) muss man zustimmen; diese Ableitungen können nicht richtig sein, wie die Schlussformeln unmittelbar lehren. Er selbst leitet zunächst die van der Waals'sche Zustandsgleichung für die ganze Lösung ab. Die Formel, zu der er gelangt, ist im Wesentlichen die von van der Waals selbst für diesen Fall gegebene [4]), und entspricht auch der in diesem Werke, Bd. II, S. 451 ff., ermittelten. Demgemäss schreibt er für die ganze Lösung die van der Waals'sche Gleichung in der gleichen Form wie für eine einzelne Flüssigkeit, nämlich

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R\vartheta,$$

und berechnet nun a und b für die Lösung selbst. Für a giebt er die Formel

35) $$a = a_{11}\frac{n_1^2}{v^2} + a_{22}\frac{n_2^2}{v^2} + 2a_{12}\frac{n_1 n_2}{v^2}$$

unter der Annahme, dass die Molekeln der gelösten Substanz ebenso wie die des Lösungsmittels alle gleichartig sind. n_1, n_2 sind die Molekelnzahlen für Substanz und Lösungsmittel in der Volumeneinheit Lösung, v bedeutet das specifische Volumen der Lösung. Die Grösse b setzt er nach Lorentz zunächst gleich

36) $$b = \frac{2}{3}\pi\,\frac{\alpha_1'^3 n_1^2 + \alpha_2'^3 n_2^2 + 2\alpha'^3 n_1 n_2}{n_1 + n_2}.$$

α_1', α_2' sind die Durchmesser der Molekeln der beiden Bestandtheile der Lösung, α' ist ein mittlerer Durchmesser für beide Molekelnarten. Die Durchmesser sind im Zustande der Lösung anzunehmen. Endlich für $R\vartheta$ setzt er $\frac{1}{3}n_1 m_1 u_1^2 + \frac{1}{3}n_2 m_2 u_2^2 = R_1\vartheta + R_2\vartheta$ in leicht verständlicher Abkürzung. Auf die weitere Reduction seiner Gleichung kommt es zunächst nicht an; die Hauptsache ist, die Gleichung gilt nicht für einen Bestandtheil, sondern für die ganze Lösung als solche, genau wie die in diesem Werke an der angegebenen Stelle abgeleitete.

Nun bemerkt der Urheber der Gleichung, dass p den (willkürlichen) Druck an der Oberfläche der Lösung bedeutet, z. B. den Atmosphären-

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1899, Bd. 28, S. 115 ff.
[2]) Ebenda 1889, Bd. 4, S. 444.
[3]) Ebenda 1890, Bd. 5, S. 53.
[4]) Die Continuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes 1900, 2. Theil, S. 3 ff.

druck, kommt der osmotische Druck P der Substanz in der Lösung hinzu, so hat man statt p zu setzen $p + P$. Dadurch hört aber die Gleichung nicht auf, für die ganze Lösung zu gelten, sie bezieht sich also auch jetzt nicht auf einen Bestandtheil in der Lösung, wie es die van't Hoff'sche thun soll. Das ist aber richtig, dass man auf diese Weise eine Gleichung bekommt, aus der der osmotische Druck berechnet werden kann, wenn auch nicht die Zustandsgleichung der gelösten Substanz in der Lösung. Es werden beide Bestandtheile als Flüssigkeiten betrachtet, die specifischen Volumina im unvermischten Zustande seien v_1, v_2, die Laplace'schen Constanten K_1, K_2, so wird gesetzt

$$37) \qquad \begin{cases} (p + K_1)\, v_1\, (1 - c) = R_1 \vartheta, \\ (p + K_2)\, v_2\, (1 - c) = R_2 \vartheta; \end{cases}$$

c steht offenbar zugleich für $\frac{b_1}{v_1}$ und $\frac{b_2}{v_2}$, was mit hinreichender Annäherung zulässig ist. Indem man nun noch setzt

$$38) \qquad a_{11} \frac{n_1^2}{v^2} = K_1 \frac{v_1^2}{v^2} \text{ und } a_{22} \frac{n_2^2}{v^2} = K_2 \frac{v_2^2}{v^2}$$

und die Hypothese macht, dass der osmotische Druck ein Maass ist für die Anziehung zwischen den beiden Bestandtheilen in den Poren der halbdurchlässigen Membran, wodurch man die Berechtigung erhalten soll

$$39) \qquad P = a_{12} \frac{n_1 n_2}{v_1 v_2}$$

anzunehmen, ergiebt sich

$$40_2) \quad P\left(1 + 2\frac{v_1}{v}\right)(v - b) = R_2 \vartheta + K_1 \left[v_1 (1 - c) - \frac{v_1^2}{v_2} (v - b)\right] - K_2 \frac{v_2^2}{v^2} (v - b) - p\,[(v - b) - v_1\,(1 - c)],$$

Offenbar hat von den beiden Gleichungen für die getrennten Flüssigkeiten nur die erste Anwendung gefunden, und zwar zur Eliminirung von $R_1 \vartheta$, um so nur $R_2 \vartheta$ in der Zustandsgleichung zu behalten, welche Grösse in dem van't Hoff'schen Gesetze allein eine Rolle spielt; aber das heisst doch nur die Grösse $R_1 \vartheta$ unter anderen Grössen verbergen. Es wird nun weiter, was ebenfalls zulässig ist, $c = \frac{2}{3}$ angesetzt, wodurch man erhält

$$41) \quad P\left(1 + 2\frac{v_1}{v}\right)(v - b) = R_2 \vartheta + K_1 \left[\frac{v_1}{3} - \frac{v_1^2}{v^2} (v - b)\right] - K_2 \frac{v_2^2}{v^2} (v - b) - p\left(v - b - \frac{v_1}{3}\right)$$

und zugleich ist

42) $$K_1 = \frac{3 R_1 \vartheta}{v_1} - p, \quad K_2 = \frac{3 R_2 \vartheta}{v_2} - p.$$

Herr Barmwater theilt Ergebnisse seiner Berechnungen auf Grund der Versuche von Abegg[1]) an verschiedenen Lösungen mit, die die obige Gleichung bestätigen sollen. Für Lösungen von Flüssigkeiten in Wasser entnehme ich einige Reihen:

Glycerin			Methylformiat			Ameisensäure		
P			P			P		
beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.	beob.	ber.	Diff.
12,41	12,74	+ 0,33	7,08	7,12	+ 0,04	22,85	23,04	+ 0,19
26,11	28,11	+ 2,00	12,47	12,40	— 0,07	42,27	41,05	— 1,22
58,69	65,14	+ 6,45	21,93	21,95	+ 0,02	71,13	70,49	— 0,64
68,16	75,60	+ 7,44	38,68	39,13	+ 0,45	123,39	122,08	— 1,31
77,68	84,33	+ 6,65						
136,59	138,16	+ 1,57						

Die Flüssigkeiten sind sämmtlich Nichtelektrolyte.

Die Concentrationen gehen bei Glycerin von 0,514 bis 3,81, bei Methylformiat von 0,303 bis 1,515, bei Ameisensäure von 0,98 bis 4,92 Grammmolekel in Liter Lösung. Angenommen ist ferner

$K_1 = 3707{,}75$ Atm., $K_2 = 922{,}76,\ 1141{,}6,\ 1791{,}1$ Atm.

$v_2 = 0{,}072258,\ 0{,}05842,\ 0{,}0372$ Liter für 1 Grammmolekel.

Wie die Berechnung im einzelnen geführt ist, wird leider aus den Angaben nicht recht klar, namentlich angesichts der oben angegebenen Bedeutung von v, die die Einführung der Concentration kaum zulässt. Die Differenzen sind im Uebrigen zum Theil sehr erheblich.

Bei Lösungen fester Körper entsteht die Schwierigkeit einer Angabe für v_2. Da dabei die Körper als flüssig zu behandeln sind, bezieht das specifische Volumen v_2 sich auf den Zustand der Körper in Lösung bei einer Concentration, in der das Lösungsmittel schon geschwunden ist (Bd. II, S. 463ff.). Barmwater benutzt statt dessen das Volumen der festen Körper in der gesättigten Lösung, v_2 wird also zu gross angesetzt sein. Es werden Zahlen für Lösungen von Citronensäure in Wasser nach Abegg in umstehender Tabelle mitgetheilt.

Der herausfallende Werth bei dem fünften Versuch wird auf eingetretene Hydratbildung gedeutet. Entsprechende Mittheilungen werden für Lösungen in Benzol gemacht, welche im Allgemeinen mit Association von Molekeln verbunden sind. Die Differenzen sind immer von der gleichen Grössenordnung, wie in den schon aufgeführten Fällen.

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 1894, Bd. 15, S. 209 ff.

Concentration g-Mol. in Liter	P		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,415	10,32	10,12	— 0,20
0,829	22,08	22,68	+ 0,60
1,244	35,17	37,00	+ 1,83
1,658	50,73	51,75	+ 1,02
2,073	70,06	64,88	— 5,18

Obwohl ich nicht glaube, dass die Barmwater'sche Theorie die Ableitung der van't Hoff'schen Beziehung zu liefern geeignet ist, weil, wie bemerkt, diese Beziehung allein die gelösten Substanzen betrifft, jene Theorie aber thatsächlich die ganzen Lösungen in Anspruch nimmt, selbst in den Schlussformeln — weshalb in ihnen, wie oft bemerkt, v das specifische Volumen der Lösung, ja im entscheidenden Fall unendlicher Verdünnung sogar das Volumen des Lösungsmittels, nicht wie in der van't Hoff'schen Beziehung dasjenige der gelösten Substanz in der Lösung bedeutet, — habe ich sie doch ausführlicher dargelegt, weil sie, soviel mir bekannt, den einzigen ernsten Versuch zu einer solchen Ergänzung bietet. Schreibt man den osmotischen Druck nur der gelösten Substanz zu, wohin ja die Bemerkung führt, dass er sich auf verdünnte Lösungen bezieht, solche Lösungen aber Bedeutung eben nur für die gelöste Substanz, nicht für das Lösungsmittel haben, welches dann gerade am concentrirtesten ist, und ferner dass bei gewöhnlichen reinen Flüssigkeiten von einem osmotischen Druck überhaupt nicht die Rede ist, so kann man vielleicht die Barmwater'sche Theorie beibehalten, wenn man auch nur die Glieder $a_{11}\frac{n_1^2}{v^2}$ und $\alpha_1'^3 n_1^2$ fortlässt. Ebenso hat wohl auch der Druck p zu entfallen und ist P von vornherein einzuführen. Die van der Waals'sche Gleichung für die Substanz in der Lösung würde dann lauten:

$$43) \qquad \left(P + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = R_2 \vartheta.$$

In dieser Formel ist v das specifische Volumen der gelösten Substanz in der Lösung gerade so, wie in der van't Hoff'schen Gleichung, und es wäre

$$44) \quad a = a_{22}\frac{n_2^2}{v^2} + 2a_{12}\frac{n_1 n_2}{v^2}, \quad b = \frac{2}{3}\pi\frac{\alpha_2'^3 n_1^2 + 2\alpha'^3 n_1 n_2}{n_1 + n_2}.$$

Von den anderen Gleichungen kämen die unter 35) gar nicht in Anwendung, wohl aber die unter 36) und 37), und man hätte

$$45_1) \qquad P\left(1 + 2\frac{v_1}{v}\right)(v - b) = R_2\vartheta - K_2 v_2^2\frac{v - b}{v^2},$$

oder wenn auf der linken Seite $b = \frac{2}{3} v$ gesetzt wird, was zulässig ist,

$$45_2) \qquad \frac{P}{3}\left(1 + \frac{2 v_1}{v}\right) v = R_2 \vartheta - K_2 v_2^2 \frac{v - b}{v^2}.$$

Ist die Lösung unendlich verdünnt, so wird $v_2 = 0$ und $v_1 = v$, somit

$$Pv = R_2 \vartheta,$$

das ist die van't Hoff'sche Beziehung, die sich hier ganz zwanglos und ohne Zweifel ergiebt, was bei der Barmwater'schen Formel keineswegs der Fall ist. Deshalb scheint mir die Gleichung 45_1) oder die 45_2) die wirkliche Erweiterung der van't Hoff'schen Beziehung im Sinne der van der Waals'schen Zustandsgleichung zu sein. Die Prüfung kann kein ungünstigeres Ergebniss liefern, als für die Barmwater'sche Formel gefunden ist. Für nicht absolut verdünnte aber immerhin noch verdünnte Lösungen kann man schreiben:

$$45_3) \qquad Pv = R_2 \vartheta - K_2 v_2^2 \frac{v - b}{v^2}.$$

Auf Herrn Barmwater's weitere Folgerungen aus seiner Theorie komme ich in späteren Abschnitten zu sprechen.

Im Sinne der in diesem Werke angenommenen Ableitung der Zustandsgleichungen der Körper aus dem Virialprincip hätten wir als Erweiterung der van't Hoff'schen Gleichung für eine ohne Dissociation gelöste Substanz in der Lösung (Bd. II, S. 455, Gl. 7_2):

$$46) \quad Pv = R_2 \vartheta - \frac{1}{v}(a_2 c_2^2 + 2 a_{12} c_1 c_2) + \frac{1}{2v}(h_2 c_2^2 + 2 h_{12} c_1 c_2) S + \frac{2}{3}\frac{\vartheta}{v}(b_2 c_2^2 + 2 b_{12} c_1 c_2).$$

Tritt Dissociation ein und zerfallen dabei Molekeln in irgend eine Zahl kleinerer, einander gleicher oder von einander verschiedener Molekeln, so kommt Formel 10) auf S. 456 des zweiten Bandes dieses Werkes in Frage:

$$47) \quad Pv = R_2 \vartheta - \frac{1}{v}\left(\sum_{k=2} a_k c_k^2 + \sum_{k=1}\sum_{i=2} a_{ik} c_i c_k\right) + \frac{1}{2v}\left(\sum_{k=2} h_k c_k^2 + \sum_{k=1}\sum_{i=2} h_{ik} c_i c_k\right) S + \frac{2}{3}\frac{\vartheta}{v}\left(\sum_{k=2} b_k c_k^2 + \sum_{k=1}\sum_{i=2} h_{ik} c_i c_k\right).$$

Wenn die Dissociation eine Zerfällung in Ionen bedeutet, so können die Grössen a und h nicht mehr aus den gewöhnlichen Capillaritätscoëfficienten berechnet werden, weil die elektrischen Wirkungen der Ionen auf einander noch in Frage kommen. Gleichwohl bleibt die

Form der Gleichung erhalten, es haben nur die a und h andere Bedeutung. Die Gleichung 47) gilt auch für den Fall, dass mehrere Substanzen in der Lösung vorhanden sind, es sind nur in der Beziehung für jede Substanz für sich die mit den c^2 der anderen Substanzen multiplicirten Glieder fortzulassen. Nimmt man alle Substanzen zusammen, so sind die Verhältnisse so, wie wenn es sich um eine Substanz handelte mit einer Reihe verschiedener Molekeln.

Diese Ableitung macht vornehmlich davon Gebrauch, dass in der Gleichung nur der osmotische Druck vertreten sein soll, nicht auch der gewöhnliche äussere Oberflächendruck. In der That ist der osmotische Druck auch nur als Differenzdruck gemessen. Herr Planck[1]) macht darauf aufmerksam, dass man bei der Definition des osmotischen Druckes von zwei Definitionen Gebrauch machen könne, die er in folgender Weise fasst:

Definition A. Der osmotische Druck P einer tropfbar flüssigen Lösung bei der Concentration c, der Temperatur ϑ und dem (äusseren) Druck p ist die Differenz der im thermodynamischen Gleichgewicht auf beiden Seiten einer semipermeablen Wand herrschenden Drucke, wenn auf der einen Seite die Lösung von der Concentration c und der Temperatur ϑ unter dem Drucke p, auf der anderen Seite das reine Lösungsmittel von der Temperatur ϑ unter dem dadurch bedingten Drucke p' sich befindet.

Definition B. Der osmotische Druck P' einer tropfbar flüssigen Lösung bei der Concentration c, der Temperatur ϑ und dem (äusseren) Drucke p ist die Differenz der im thermodynamischen Gleichgewicht auf beiden Seiten einer semipermeablen Wand herrschenden Drucke, wenn auf der einen Seite die Lösung von der Concentration c und der Temperatur ϑ, auf der anderen Seite das reine Lösungsmittel von der Temperatur ϑ unter dem Drucke p_0 seines gesättigten Dampfes sich befindet.

Der Vorzug der ersten Definition beruht nach Planck darin, dass sie der etwaigen Abhängigkeit des osmotischen Druckes von dem äusseren Drucke selbst an der Lösung und an dem reinen Lösungsmittel freien Raum lässt, was bei der Definition unter B. nicht der Fall ist, da dabei der Druck auf dem Lösungsmittel constant angenommen ist. Er zeigt auch, in welchem Verhältniss die beiden so definirten osmotischen Drucke zu einander stehen.

Wir gehen aus von der Gleichung 53_2) auf S. 311 des 2. Bandes. Da wir Lösung und Lösungsmittel zugleich haben, so ist in dieser Gleichung $\delta \bar{v} \Delta p$ zu ersetzen durch zwei entsprechende Producte für jeden der beiden Körper. Ist Δp die Druckänderung in der semipermeablen Membran auf der Seite der Lösung, $\Delta p'$ die an der gleichen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1903, Bd. 42, S. 584 ff.

Stelle auf der Seite des Lösungsmittels, $\delta \bar{v}$ die Volumenzunahme der Lösung durch Uebergang von Lösungsmittel in sie, $\delta \bar{v}'$ die dieser entsprechende Volumenabnahme des Lösungsmittels, so hätten wir statt $\delta \bar{v} \Delta p$ zu schreiben $\delta \bar{v} \Delta p + \delta \bar{v}' \Delta p'$. Es bestehe Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel, und die möglichen Variationen der Drucke und Volumina sollen so geschehen, dass dabei Concentration und Temperatur ungeändert bleiben. Letzteres ist leicht zu bewirken, ersteres erfordert eine so grosse Menge Lösung, dass durch den Hinzutritt von Lösungsmittel in beschränktem Maasse eine nur geringe Verdünnung stattfindet. Wir haben dann zufolge jener Gleichung

$$\delta \bar{v} \Delta p + \delta \bar{v}' \Delta p' = 0,$$

oder indem wir $\delta \bar{v}$ bezeichnen mit V und $\delta \bar{v}'$ als Volumenabnahme mit $-V'$ und für Δp, $\Delta p'$ setzen dp, dp'

48) $$V dp = V' dp'.$$

Ist z. B. V die Volumenzunahme der Lösung, wenn in sie 1 g Lösungsmittel eintritt, so bedeutet V' das Volumen von 1 g dieses Lösungsmittels. Wir gehen aus von einem Zustande, in welchem über dem Lösungmittel der Druck p_0 seines gesättigten Dampfes herrscht, der Druck in der Lösung sei dann entsprechend p_1, so ist nach der Definition B. der osmotische Druck

49) $$P' = p_1 - p_0.$$

Wir ändern den Druck über dem Lösungsmittel von p_0 bis p', der über der Lösung wird dann p, und wir haben nach der Definition A. für den osmotischen Druck P

50) $$P = p - p'.$$

Zugleich ist aber, wenn Concentration und Temperatur ungeändert bleiben, nach 48)

51_1) $$\int_{p_1}^{p} V dp = \int_{p_0}^{p'} V' dp',$$

oder nach 49) und 50)

51_2) $$\int_{P' + p_0}^{p} V dp = \int_{p_0}^{p-P} V' dp'.$$

Das ist die Gleichung von Planck, welche den Zusammenhang zwischen den beiden osmotischen Drucken P, P' feststellt. Planck macht nun eine specielle Anwendung auf Flüssigkeiten, für welche V und V' nicht von p, p' abhängen. Ob, angesichts der Bedeutung von V, bei der Lösung es dafür genügt, dass — wie gesagt ist — diese incompressibel sein soll, scheint mir zweifelhaft; eigentlich bedeutet jene Annahme, dass, wenn aus dem Lösungsmittel das Volumen V in die Lösung übergeht, diese eine Volumvermehrung erfährt, welche von dem

Druck, der in ihr herrscht, unabhängig ist; eine Abhängigkeit von diesem Drucke kann aber gedacht werden auch abgesehen von der durch Compressibilität der Lösung verursachten. Besteht jedoch jene Unabhängigkeit, so haben wir

$$V(p - p_0 - P') = V'(p - P - p_0),$$

woraus sich nach 50) ergiebt

$$V(P - P' + p' - p_0) = V'(p' - p_0),$$

oder

52) $$P - P' = \left(\frac{V'}{V} - 1\right)(p' - p_0).$$

Für $p' = p_0$ wird $P = P'$, das ist eben die Definition B. Ebenso ist $P = P'$ für $V' = V$, d. h. wenn das eintretende Lösungsmittel keinerlei Aenderung in der Lösung erfährt, sondern sich als solches lediglich in der Lösung vertheilt, die Verdünnung also weder Contraction noch Dilatation in der Lösung zur Folge hat. Das ist der Fall, in welchem beide Definitionen äquivalent sind, wenigstens in Flüssigkeiten, welche sich gegen den Druck indifferent (in dem oben angegebenen Sinne) verhalten. Planck führt folgendes Zahlenbeispiel an. Für eine wässerige Lösung von Aetzkali, welche 50 Gewichtstheile KOH in 100 Gewichtstheilen Lösung enthält, ist bei 18°

$p' = 760$ mm Hg, $p_0 = 16$ mm Hg, $V' = 1{,}001$, $V = 0{,}927$ (nach F. Kohlrausch),

somit $P - P' = 59$ mm Hg. Der Unterschied soll noch grösser sein, wenn als Lösungsmittel flüssige Kohlensäure verwendet wird.

Zu bemerken ist, dass bei den bisherigen Rechnungen von der ersten Definition Gebrauch gemacht ist.

Wie die van't Hoff'schen Gesetze thermodynamisch allenfalls sich begründen lassen, und unter welchen Voraussetzungen sie nur gelten, werde ich in Abschnitt 84 darthun.

83. Darstellung der physikalischen Eigenschaften und der thermodynamischen Grössen verdünnter Lösungen.

Die gewöhnlichen physikalischen Eigenschaften der verdünnten Lösungen, wie thermische Ausdehnung, Compressibilität, Capillarität, Reibung, Wärmeleitung u. s. f., schliessen sich wesentlich an die entsprechenden Eigenschaften des Lösungsmittels an; ihnen gegenüber verhalten sich die gelösten Substanzen, wie wenn sie mit dem Lösungsmittel zusammen einen einheitlichen Körper bildeten, wesentlich von der Natur dieses Lösungsmittels. Alle Erfahrungen bestätigen das, und es ist hierüber nichts Besonderes zu bemerken, nach dem was schon in Abschnitt 75 und 76, Bd. II dieses Werkes gesagt ist. Im Allgemeinen

genügt eine lineare Function der Concentration, um die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von der gelösten Substanz darzustellen.

Andere Eigenschaften jedoch sind gerade durch die Constitution der gelösten Substanz in der Lösung bestimmt und wesentlich durch diese bedingt, wie beispielsweise bei wässerigen Lösungen die elektrische Leitfähigkeit; wir werden sie später genau darzulegen haben.

Bleiben wir zunächst bei den erstgenannten Eigenschaften stehen, so können wir zu ihrer Darstellung gleichwohl von den im vorauf-gehenden Abschnitt vorgetragenen Lehren van't Hoff's Gebrauch machen, wenn wir nur beachten, dass die gelösten Substanzen, trotz der ihnen zugeschriebenen Natur von Gasen, die Grenzen der Lösung nicht zu überschreiten vermögen, wenn die Lösung als solche für sich betrachtet wird, nicht in Berührung mit dem Lösungsmittel oder der gelösten Substanz, was sofort zu anderen Auffassungen führt.

Ist beispielsweise c die specifische Wärme einer Lösung als solcher, so handelt es sich um die gewöhnliche solche Wärme bei constantem Druck oder constantem Volumen. M_0' sei die Masse des Lösungsmittels, M_1', M_2', ..., M_k' bedeuten die Massen der Molekelnarten der gelösten Substanz oder Substanzen, entsprechend sei c_0' die specifische Wärme des Lösungsmittels und seien c_1', c_2', ..., c_k' die specifischen Wärmen der genannten Molekelnarten, so können wir für die specifische Wärme der Lösung wie Bd. II, S. 489 setzen:

$$1_1) \qquad c = \frac{c_0' M_0' + c_1' M_1' + c_2' M_2' + \cdots + c_k' M_k'}{M_0' + M_1' + M_2' + \cdots + M_k'}.$$

Bei stark verdünnten Lösungen sind die M_1', M_2', ..., M_k' geringfügig gegen das M_0', daher auch die c_1', c_2', ..., c_k' von geringem Einfluss auf den Werth von c. Ferner ist zu bemerken, dass, selbst wenn es sich bei c um die specifische Wärme bei constantem Druck handelt, bei flüssigen oder festen Lösungen, für die c_1', c_2', ..., c_k' die Werthe der specifischen Wärmen bei constantem Volumen zu nehmen sind, denn die Molekelnarten in der Lösung, wenn sie sich auch wie Gasmolekeln verhalten, sind an die Lösung gebunden, und diese ist, wenn es sich eben um flüssige oder feste Lösungen handelt, nicht entfernt so ausdehnbar wie ein Gas, sondern fast von unveränderlichem Volumen. Ist die Lösung eine gasförmige, so hat man die c_1', c_2', ..., c_k' entsprechend dem zu ermittelnden c als specifische Wärmen bei constantem Druck oder bei constantem Volumen anzusetzen. Jeder Fall ist also für sich zu betrachten, das aber gilt für alle Fälle, dass man die Eigenschaften als lineare Functionen der Concentrationen darstellen kann, wie auch die obige Formel für c lehrt, in der die M_0', M_1', M_2', ..., M_k' dividirt durch $M_0' + M_1' + M_2' + \ldots, + M_k'$ die betreffenden Concentrationen feststellen. An Stelle der Concentrationen führen wir die Molekelnzahlen ein und nennen diese für die ganze Lösung N_0', N_1', N_2', ..., N_k', so werden also die Eigenschaften

lineare Functionen der Molekelnzahlzahlen sein, also wenn mit m_0', m_1', m_2', ..., m_k' die Molekulargewichte der Molekelnarten bezeichnet werden, hätten wir beispielsweise für die ganze Lösung, deren Masse M sei

$1_2)$ $$Mc = N_0' m_0' c_0' + N_1' m_1' c_1' + N_2' m_2' c' + \ldots + N_k' m_k' c_k',$$

oder indem die mc die Molekularwärmen c_0', c_1', c_2', ..., c_k' sind

$1_3)$ $$Mc = N_0' c_0' + N_1' c_1' + N_2' c_2' + \ldots + N_k' c_k',$$

die N_1', N_2', ..., N_k' sind dabei klein im Verhältniss zu N_0'. Werden nun die gelösten Molekelnarten wie Gasmolekeln behandelt, so sind für sie die c' alle einander fast gleich (Bd. I, S. 188) und fast unabhängig von der Natur der gelösten Substanz, also indem mit hinlänglicher Näherung

$$c_1' = c_2' = c_3' = \ldots = c_k' = c'$$

gesetzt und

$$N_1' + N_2' + N_3' + \ldots + N_k' = \Sigma N'$$

gesetzt wird

2) $$Mc = N_0' c_0' + c' \Sigma N',$$

das würde bedeuten, dass die specifische Wärme aller hinreichend verdünnten Lösungen gleicher Masse bei gleichen Molekelnzahlen vom Lösungsmittel und von gelösten Molekelnarten fast um den gleichen Betrag grösser sind, als die entsprechende specifische Wärme des Lösungsmittels. Wegen der Werthe von c' ist Bd. II, S. 213 ff. zu vergleichen.

Ein anderes Beispiel, in welchem der Näherungswerth von Beziehungen obiger Art noch schärfer hervortritt, wäre das der Capillarität. Nach Poisson's Theorie ist für Lösungen, welche bei ihrer Herstellung keine Contraction oder Dilatation aufweisen, die Cohäsion einer Lösung zweier Substanzen in einander, wenn α_1, α_2 die Cohäsionen dieser beiden Substanzen selbst bedeuten, und α_{12} der Cohäsion zwischen den beiden Substanzen entspricht, bei der Concentration C (Bd. II, S. 478)

$3_1)$ $$\alpha = \alpha_1 (1 - C)^2 + \alpha_2 C^2 + 2 \alpha_{12} C (1 - C),$$

oder nach Potenzen von C geordnet

$3_2)$ $$\alpha = \alpha_1 - 2 (\alpha_1 - \alpha_{12}) C + (\alpha_2 - 2 \alpha_{12}) C^2.$$

Die α beziehen sich wieder auf den Zustand der Substanzen in der Lösung. Zunächst lehrt die Formel allgemein, dass, wenn man die gelöste Substanz in der Lösung wie ein Gas behandeln darf, für welches ja α_1 nur sehr klein sein kann, aus doppelten Gründen

4) $$\alpha = \alpha_1 - 2 (\alpha_1 - \alpha_{12}) C$$

geschrieben werden darf. Die Grösse α_{12} wird man immer als positiv ansehen können, da sie von der Wirkung zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und der gelösten Substanz abhängt, und diese Wirkung

als Anziehung aufzufassen ist. Ist nun diese Wirkung grösser als die zwischen den Molekeln des Lösungsmittels, so wird $\alpha > \alpha_1$ sein, also die Lösung eine grössere Cohäsion haben als das Lösungsmittel. Ist umgekehrt $\alpha_{12} < \alpha_1$, so wird $\alpha < \alpha_1$ ausfallen. Bei wässerigen Lösungen von Flüssigkeiten scheint in der Regel das zweite einzutreffen (vergleiche jedoch wegen Lösungen von Schwefelsäure Bd. II, S. 482), bei solchen von Salzen kommt auch das erstere vor (z. B. bei Chlorammoniumlösungen, Bd. II, S. 482). Dass die Cohäsionen α_1, α_2, α_{12} nicht die der betreffenden Substanzen im freien Zustande sind, erhellt aus dem, was Bd. II, S. 479 über das Verhältniss der Bestimmungen von Volkmann und Quincke gesagt ist; aber die immerhin hohen Werthe, die Volkmann für α_2 erhalten hat, vermag ich im Sinne der van't Hoff'schen Theorie nicht zu deuten.

Wir nehmen noch das Volumen Mv der ganzen Lösung. Die Masse der ganzen Lösung ist

$$5) \qquad M = M_0' + M_1' + M_2' + \ldots + M_k',$$

woraus für die specifischen Volumina v_0', v_1, v_1', v_2', ..., v_k', wie Bd. I, S. 198, folgt

$$6) \qquad v = \frac{1}{\frac{1}{v_0'} + \frac{1}{v_1'} + \frac{1}{v_2'} + \ldots + \frac{1}{v_k'}}.$$

Diese Formel ist streng. Betrachtet man wieder die gelösten Molekelnarten als gasförmig, so sind für flüssige und feste Lösungen und für verdünnte Lösungen überhaupt die v_1', v_2', ..., v_k' sehr gross gegen v_0', somit wird angenähert

$$7) \qquad v = v_0' \left(1 - \frac{v_0'}{v_1'} - \frac{v_0'}{v_2'} - \cdots - \frac{v_0'}{v_k'}\right).$$

Andere Darstellungen bekommen wir in folgender Weise. Da alle Molekelnarten ganz gleiches Gesammtvolumen haben, nämlich das Gesammtvolumen der Lösung selbst, so ist

$$8) \qquad Mv = M_0' v_0' = M_1' v_1' = M_2' v_2' = \cdots = M_k' v_k',$$

also wird

$$9) \qquad (k+1)\, Mv = M_0' v_0' + M_1' v_1' + M_2' v_2' + \cdots + M_k' v_k'.$$

Hieraus folgt, wenn die Concentrationen mit $\overline{C}_0'$, $\overline{C}_1'$, $\overline{C}_2'$, ..., $\overline{C}_k'$ bezeichnet werden [1]):

$$10) \qquad v = \frac{1}{k+1} (\overline{C}_0' v_0' + \overline{C}_1' v_1' + \overline{C}_2' v_2' + \cdots + \overline{C}_k' v_k'),$$

---

[1]) Ich mache darauf aufmerksam, dass diese Concentrationen $\overline{C}$ anders definirt sind als die im zweiten Band, Capitel 13 mit C bezeichneten, wo sie auf die Masse des Lösungsmittels, nicht wie hier, auf die der Lösung bezogen sind.

oder wenn wir beim Gesammtvolumen der Lösung bleiben und für die Bestandtheile die Molekularvolumina $\mathfrak{v}_0'$, $\mathfrak{v}_1'$, $\mathfrak{v}_2'$, ..., $\mathfrak{v}_k'$ einführen:

$$11) \quad Mv = \frac{1}{k+1}(N_0'\mathfrak{v}_0' + N_1'\mathfrak{v}_1' + N_2'\mathfrak{v}_2' + \cdots + N_k'\mathfrak{v}_k').$$

Eine dritte Darstellung endlich gewinnen wir aus der Gleichung für M. Schreiben wir sie in der Form

$$Mv = M_0'v_0'\frac{v}{v_0'} + M_1'v_1'\frac{v}{v_1'} + M_2'v_2'\frac{v}{v_2'} + \cdots + M_k'v_k'\frac{v}{v_k'},$$

so geht sie zufolge der Gleichungen 8) über in

$$Mv = M_0'v_0'\frac{M_0'}{M} + M_1'v_1'\frac{M_1'}{M} + M_2'v_2'\frac{M_2'}{M} + \cdots + M_k'v_k'\frac{M_k'}{M},$$

somit wird

$$12) \quad v = \overline{C_0'}^2 v_0' + \overline{C_1'}^2 v_1' + \overline{C_2'}^2 v_2' + \cdots + \overline{C_k'}^2 v_k',$$

oder auch

$$13) \quad Mv = \overline{C_0'}N_0'\mathfrak{v}_0' + \overline{C_1'}N_1'\mathfrak{v}_1' + \overline{C_2'}N_2'\mathfrak{v}_2' + \cdots + \overline{C_k'}N_k'\mathfrak{v}_k'.$$

Alle diese Formeln mit Ausnahme der Formel unter 7) gelten ganz allgemein, und es beziehen sich die einzelnen Grössen auf die Substanzen, wie sie in der Lösung sind.

Geht man von den Eigenschaften der Substanzen ausserhalb der Lösung aus, so lassen sich ebenfalls Formeln für v ableiten, zunächst unter der Annahme, dass erstens keine Dissociationen und Associationen stattfinden, zweitens dass auch keine Dilatation oder Contraction beim Lösen eintritt. Seien (V_0), (V_1), (V_2), ..., (V_k) die Volumina aller in einander zu lösenden Substanzen vor der Lösung, so ist den Annahmen zufolge

$$14_1) \quad V = Mv = (V_0) + (V_1) + (V_2) + \cdots + (V_k).$$

Wenn wir die specifischen Volumina der Substanzen vor der Lösung von denen nach der Lösung ebenfalls durch Einklammerung und Accentuirung unterscheiden, wird hiernach

$$14_2) \quad V = Mv = M_0'(v_0) + M_1'(v_1) + M_2'(v_2) + \cdots + M_k'(v_k)$$

und

$$15) \quad v = \overline{C_0'}(v_0) + \overline{C_1'}(v_1) + \overline{C_2'}(v_2) + \cdots + \overline{C_k'}(v_k).$$

So sehr diese Gleichung der unter 10) gegebenen ähnlich sieht, ist sie doch von dieser durchaus verschieden, weil dort sich alles auf den Zustand nach der Lösung, hier alles auf den vor der Lösung bezieht, selbst bei dem Lösungsmittel. Die Vergleichung ergiebt

$$16) \quad \overline{C_0'}\left[(v_0) - \frac{1}{k+1}v_0'\right] + \overline{C_1'}\left[(v_1) - \frac{1}{k+1}v_1'\right] + \overline{C_2'}\left[(v_2) - \frac{1}{k+1}v_2'\right] + \cdots + \overline{C_k'}\left[(v_k) - \frac{1}{k+1}v_k'\right] = 0.$$

Da die C sämmtlich positiv sind, müssen von ihren Factoren einige negativ sein. Bei sehr verdünnten Lösungen wird (v_0) von v'_0 nur sehr wenig verschieden sein und da $k + 1$ mindestens den Betrag 2 haben muss, ist der mit $\overline{C}'_0$ multiplicirte Factor positiv, also ist auch das erste Glied positiv. Die anderen Glieder sind wesentlich negativ, weil die v' die (v) sehr überragen und k keine übermässig grosse Zahl sein kann. Nur bei Gasen als gelösten Substanzen könnten einige dieser Glieder positiv sein. Eine der Gleichung 16) ähnliche Beziehung giebt die Zusammenhaltung der Gleichungen 10) und 12), aus denen folgt

$$17) \qquad \overline{C}'_0\left(\overline{C}'_0 - \frac{1}{k+1}\right)v'_0 + \overline{C}'_1\left(\overline{C}'_1 - \frac{1}{k+1}\right)v'_1$$
$$+ \overline{C}'_2\left(\overline{C}'_2 - \frac{1}{k+1}\right)v'_2 + \cdots + \overline{C}'_k\left(\overline{C}'_k - \frac{1}{k+1}\right)v'_k = 0.$$

Da $\overline{C}'_0$ sehr nahe 1 sein muss, wenn es sich um verdünnte Lösungen handelt, ist das erste Glied positiv, die anderen Glieder werden bei solchen Lösungen negativ sein.

Wenn Dissociationen und Associationen stattfinden, aber immer noch von Dilatation und Contraction abgesehen wird, bleiben die Formeln 14), 15) noch bestehen, es können aber in ihnen die $\overline{C}$ andere Werthe haben als in den früheren Formeln, indem einige Null und die übrigen, wenn sie nicht den früheren $\overline{C}$ gleich sind, grösser sein werden. Unterscheiden wir diese $\overline{C}$ von den früheren durch Einklammern, so wäre hiernach allgemeiner

$$18) \quad v = (\overline{C}'_0)(v_0) + (\overline{C}'_1)(v_1) + (\overline{C}'_2)(v_2) + \cdots + (\overline{C}'_i)(v_i).$$

Endlich, wenn auch noch Dilatationen und Contractionen stattfinden, wird zwar die Form unter 18) beibehalten werden können, aber die Grösse v wird dann nicht mehr das thatsächliche specifische Volumen bezeichnen, sondern das nach der Art der in einander zu lösenden Substanzen vor der Lösung zu berechnende. Dieses Volumen nennen wir (v) und haben

$$19) \quad (v) = (\overline{C}'_0)(v'_0) + (\overline{C}'_1)(v_1) + (\overline{C}'_2)(v_2) + \cdots + (\overline{C}'_i)(v'_i).$$

Die Differenz $v - (v)$ ist eben die Contraction oder Dilatation.

Der Unterschied der beiden Betrachtungsweisen erhellt am deutlichsten, wenn es sich um Variationen handelt. Die Variation $\delta(v)$ kann eigentlich nur bedeuten, dass die Menge der in einander zu lösenden Substanzen variirt werden soll, sie wird also wesentlich in einer Variation der Concentrationen bestehen:

$$\delta(v) = (v_0)\,\delta(\overline{C}_0) + (v_1)\,\delta(\overline{C}'_1) + (v_2)\,\delta(\overline{C}'_2) + \cdots + (v_i)\,\delta(\overline{C}'_i),$$

denn die Variationen von (v_0), (v_1), (v_2), ..., (v_i) werden kein Interesse haben, namentlich nicht für verdünnte Lösungen, als die von Grössen, welche mit der Lösung nichts zu thun haben, sondern die Substanzen

in ihrem ursprünglichen Zustande betreffen. Bilden wir dagegen die Variation von v, so kann es sich nicht bloss um Aenderungen der Concentrationen, sondern auch der specifischen Volumina der in einander gelösten Molekelnarten, wie z. B. bei Betrachtung thermodynamischer Gleichgewichtszustände, handeln. Und während für eine Darstellung des (v) die van't Hoff'sche Theorie unfruchtbar bleibt, da die in einander zu lösenden Substanzen ganz beliebige Beschaffenheit haben können, tritt diese Theorie in volle Wirkung bei der Darstellung von v durch die entsprechenden Grössen der in einander schon gelösten Molekelnarten.

Herr Planck[1]) hat eine andere Darstellung für das Volumen einer verdünnten Lösung gewählt. Er setzt

$$M v = V = N_0' \mathfrak{v}_0' + N_1' \mathfrak{v}_1' + N_2' \mathfrak{v}_2' + \cdots + N_k' \mathfrak{v}_k'.$$

Dieser Gleichung entspricht die Gleichung 11), aber es fehlt der Factor $\frac{1}{k+1}$. Ein solcher Factor scheint mir vorhanden sein zu müssen, wenn die $\mathfrak{v}$ sich auf den Zustand in der Lösung selbst beziehen sollen. Denn wenn z. B. eine gewöhnliche Flüssigkeit als Lösung zweier Flüssigkeiten ihrer Art in einander zu gleichen Theilen betrachtet wird, wird $N_0' = N_1' = \frac{N}{2}$, $\mathfrak{v}_0' = \mathfrak{v}_1' = 2\mathfrak{v}$, $k = 1$, also nach 11) $N\mathfrak{v} = N\mathfrak{v}$, wie es sein muss. Demnach wäre die Planck'sche Formel mit einer der Formeln 15), 18), 19) zu vergleichen und die $\mathfrak{v}$ daselbst dürften sich nicht auf den Zustand der Molekelnarten in der Lösung beziehen. Der Factor $\frac{1}{k+1}$ in der Formel 11) spielt keine Rolle, wenn Zustandsänderungen betrachtet werden, bei denen Aenderungen der Anzahl Molekelnarten nicht eintreten, indem dabei weder neue Substanzen in Lösung treten, noch die schon gelösten in neue Molekelnarten zersetzt oder vereint werden. Sonst ist dieser Factor wohl zu beachten, für jede neu eintretende oder erscheinende Molekelnart vergrössert sich k um 1, für jede austretende oder verschwindende Molekelnart verkleinert sich k um 1, wenn man die neue Molekelnart mit in Rücksicht ziehen muss. Ist sie in besonders geringer Zahl vorhanden, so braucht das nicht zu geschehen und darf k als constant angesehen werden. Die Annahme Planck's bleibt aber auch hier bestehen, dass bei verdünnten Lösungen die Factoren der Molekelnzahlen N als von diesen N unabhängig angesehen werden dürfen, so dass das Volumen einer verdünnten Lösung eine homogene lineare Function der Zahlen der in ihr gelöst enthaltenen Molekelnarten ist.

Wir gehen jetzt über zu der Darstellung der thermodynamischen

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, S. 213.

Functionen. Allgemein haben wir für die innere Energie MU einer Lösung, indem wir uns einer der obigen entsprechenden Bezeichnungsweise bedienen:

$$20_1) \qquad MU = M_0' U_0' + M_1' U_1' + M_2' U_2' + \cdots + M_k' U_k',$$

oder

$$20_2) \qquad MU = N_0' \mathfrak{U}_0' + N_1' \mathfrak{U}_1' + N_2' \mathfrak{U}_2' + \cdots + N_k' \mathfrak{U}_k'.$$

Die $\mathfrak{U}$ sind die Molekularenergien. Fassen wir wieder in verdünnten Lösungen die gelösten Substanzen als in gasförmigem Zustande befindlich auf, so wird irgend eines der $\mathfrak{U}'$, etwa $\mathfrak{U}_r'$, nach Gleichung 38) auf S. 193 des ersten Bandes dieses Werkes sein

$$\mathfrak{U}_r' = J k_v'^{(r)} \vartheta + \mathfrak{U}_0'^{(r)},$$

$k_v'^{(r)}$ soll die molekulare specifische Wärme bei constantem Volumen der betreffenden Molekelnart im Zustande der Lösung sein, $\mathfrak{U}_0'^{(r)}$ ein Ausgangswerth, der von der Temperatur unabhängig ist, jedoch ebenfalls sich auf den Zustand in der Lösung bezieht. Demnach wird

$$21) \qquad MU = N_0' \mathfrak{U}_0' + \Sigma N_r' (J k_v'^{(r)} \vartheta + \mathfrak{U}_0'^{(r)}).$$

Die Entropie wird

$$22) \qquad MS = M_0' S_0' + M_1' S_1' + M_2' S_2' + \cdots + M_k' S_k'.$$

Wir haben aber für den gleichen Fall [Bd. I, S. 200, Gl. 23)]

$$M_r' S_r' = S_0'^{(r)} + M_r' c_v'^{(r)} \log \vartheta + M_r' \frac{R_r'}{J} \log v_r',$$

also

$$23_1) \quad MS = M_0' S_0' + \Sigma M_r' \left(S_0'^{(r)} + c_v'^{(r)} \log \vartheta + \frac{R_r'}{J} \log v_r' \right),$$

oder rechts alles auf Molekeln bezogen

$$23_2) \quad MS = N_0' \mathfrak{S}_0' + \Sigma N_r' \left(\mathfrak{S}_0'^{(r)} + k_v'^{(r)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log v_r' \right)$$

und auch

$$23_3) \quad MS = N_0' \mathfrak{S}_0' + \Sigma N_r' \left(\mathfrak{S}_0'^{(r)} + k_v'^{(r)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \mathfrak{v}_r' - \frac{\overline{R}}{J} \log m_r' \right).$$

Führt man an Stelle von $\mathfrak{v}_r'$ den Druck ein zufolge der van't Hoff'schen Gleichungen, so bekommt man wie bei Gasgemischen (Bd. I, S. 201)

$$23_4) \quad MS = N_0' \mathfrak{S}_0' + \Sigma N_r' \left[k_v'^{(r)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} + \mathfrak{S}_0'^{(r)} + \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_r'} - \log c_r' \right) \right],$$

woselbst allgemein

$$c_r' = \frac{N_r'}{N_0' + N_1' + N_2' + \cdots}$$

die Molekularconcentration ist. Da

$$\frac{\overline{R}}{J} log \frac{\vartheta}{p} + \frac{\overline{R}}{J} log \frac{\overline{R}}{m'_r} = \frac{\overline{R}}{J} log \frac{R_r \vartheta}{p} = \frac{\overline{R}}{J} log \frac{p'_r v'_r}{p} = \frac{\overline{R}}{J} log \frac{N'_r}{N} v'_r$$

und hiernach das Differential einfach gleich $\frac{\overline{R}}{J} \frac{dv'_r}{p} = \frac{1}{J} \frac{p'_r}{\vartheta} dv'_r$ gesetzt werden darf, so haben wir wegen $\frac{1}{\vartheta} d\mathfrak{U}'_r = J k'^{(r)}_v \frac{d\vartheta}{\vartheta}$

$$k'^{(r)}_v log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} log \frac{\vartheta}{p} + \frac{\overline{R}}{J} log \frac{\overline{R}}{m'_r} = \frac{1}{J} \int \frac{d\mathfrak{U}'_r + p'_r dv'_r}{\vartheta}$$

und wenn wir dieses gleich $\overline{\mathfrak{S}}'_r$ setzen und die Constante in $\overline{\mathfrak{S}}'_0$ so bestimmen, dass

$$\mathfrak{S}'_0 = \overline{\mathfrak{S}}'_0 + \mathfrak{S}'^{(r)}_0 - \frac{\overline{R}}{J} log c'_0$$

wird, bekommen wir

$$23_3) \qquad MS = N_0 \overline{\mathfrak{S}}'_0 + \Sigma N'_r \overline{\mathfrak{S}}'_r + N'_0 \left(\mathfrak{S}'^{(r)}_0 - \frac{\overline{R}}{J} log c'_0 \right) + \sum N'_r \left(\mathfrak{S}'^{(r)}_0 - \frac{\overline{R}}{J} log c'_r \right).$$

Diese Darstellung ist von Planck gewählt worden, jedoch nicht für die Partialdrucke, sondern für den Gesammtdruck. Ich schalte seine sehr interessante Ableitung ein. Unter Voraussetzung eines für alle Theile der Lösung gleichen Druckes haben wir

$$24) \qquad Jd(MS) = N'_0 \frac{d\mathfrak{U}'_0 + p dv'_0}{\vartheta} + N'_1 \frac{d\mathfrak{U}'_1 + p dv'_1}{\vartheta} + N'_2 \frac{d\mathfrak{U}'_2 + p dv'_2}{\vartheta} + \cdots$$

Die $\mathfrak{U}$ und das p sollen von den N nicht abhängen (was für das p schon voraussetzt, dass es keinen Partialdruck bedeuten soll, sondern einen die ganze Lösung angreifenden Druck). Da nun links ein vollständiges Differential steht, müssen die Factoren der N rechts auch vollständige Differentiale sein. Demgemäss wird gesetzt

$$MS = N'_0 \overline{\mathfrak{S}}'_0 + \Sigma N'_r \overline{\mathfrak{S}}'_r + Const.$$

Die Constante wird wie folgt bestimmt. Da sie von ϑ und p nicht abhängt, können wir Temperatur und Druck zu ihrer Ermittelung beliebig annehmen. Es wird ϑ sehr gross, p sehr klein angesetzt. Die Lösung geht dann vollständig in den gasförmigen Zustand über. Der Uebergang soll so geschehen, dass dabei alle Molekelnarten und Molekelnzahlen erhalten bleiben. Dann aber haben wir allgemein

$$\int \frac{d\mathfrak{U} + p dv}{\vartheta} = J k_v log \vartheta + \overline{R} log \frac{\vartheta}{p},$$

und es wird

$$MS = N_0' \left(k_v'^{(0)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} \right)$$
$$+ N_1' \left(k_v'^{(1)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} \right) + \cdots + Const.$$

Da wir aber für ein Gasgemisch auch haben

$$MS = \left(k_v'^{(0)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - \frac{\overline{R}}{J} \log c_0' + h_0 \right)$$
$$+ \left(k_v'^{(1)} \log \vartheta + \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - \frac{\overline{R}}{J} \log c_1' + h_0' \right) + \cdots,$$

so folgt

$$Const. = N_0' (h_0' - \log c_0') + N_1' (h_1' - \log c_1') + N_2' (h_2' - \log c_2') + \cdots,$$

wodurch man, indem allgemein

25) $$\int \frac{d\,\mathfrak{U}_r + p\,d\mathfrak{v}_r}{\vartheta} = J\,\overline{\mathfrak{S}}_r'$$

gesetzt wird, bekommt

26) $$MS = N_0' \overline{\mathfrak{S}}_0' + N_1' \overline{\mathfrak{S}}_1' + \cdots + N_0' (h_0' - \log c_0')$$
$$+ N_1' (h_1' - \log c_1') + \cdots,$$

was eben die Planck'sche Darstellung ist. Sie unterscheidet sich anscheinend grundsätzlich von der Darstellung unter 23_4) oder 23_5). Gleichwohl ist das nicht der Fall, denn da immer $p_r = \frac{N_r}{N} p$ ist und die Rechnung so geführt wurde, dass die Molekelnzahlen sich nicht ändern, sondern nur Druck und Temperatur, variiren die Partialdrucke immer proportional dem Gesammtdruck, und die beiden Darstellungen können sich nur durch die Constante unterscheiden, müssen aber im übrigen dasselbe ergeben.

Die thermodynamischen Potentiale werden aus der Analogie mit den Gasen (Bd. I, S. 201)

27) $$MF = N_0' \mathfrak{F}_0' + J\vartheta \Sigma N_r \left[k_v'^{(r)} (1 - \log \vartheta) - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - \mathfrak{S}_0'^{(r)} \right.$$
$$\left. - \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_r'} - \log c_r' \right) + \frac{\mathfrak{U}_0'^{(r)}}{J\vartheta} \right],$$

28) $$M\Phi = N_0' \mathfrak{P}_0' + J\vartheta \Sigma N_r \left[k_v'^{(r)} (1 - \log \vartheta) - \frac{\overline{R}}{J} \log \frac{\vartheta}{p} - \mathfrak{S}_0'^{(r)} \right.$$
$$\left. - \frac{\overline{R}}{J} \left(\log \frac{\overline{R}}{m_r'} - \log c_r' \right) + \frac{\overline{R}}{J} + \frac{\mathfrak{U}_0'^{(r)}}{J\vartheta} \right],$$

wo $\mathfrak{F}_0'$, $\mathfrak{P}_0'$ die auf Molekel bezogenen Werthe von F, Φ für das Lösungsmittel in der Lösung sind. In der Planck'schen Darstellung hat man, indem

$$29) \quad \begin{cases} J(\overline{\mathfrak{S}}_0' + h_0') - \dfrac{\mathfrak{U}_0' + p\mathfrak{v}_0'}{\vartheta} = \varphi_0', \\ J(\overline{\mathfrak{S}}_1' + h_1') - \dfrac{\mathfrak{U}_1' + p\mathfrak{v}_1'}{\vartheta} = \varphi_1', \\ J(\overline{\mathfrak{S}}_2' + h_2') - \dfrac{\mathfrak{U}_2' + p\mathfrak{v}_2'}{\vartheta} = \varphi_2' \end{cases}$$

u. s. f.

gesetzt wird für die Planck'sche thermodynamische Function

$$30) \quad M\Psi = N_0'(\varphi_0' - \overline{R}\log c_0') + N_1'(\varphi_1' - \overline{R}\log c_1') + \cdots + N_k'(\varphi_k' - \overline{R}\log c_k'),$$

wobei (Bd. II, S. 305)

$$\Psi = -\frac{1}{\vartheta}\Phi$$

ist, woraus folgt

$$31) \quad M\Phi = \vartheta\left[N_0'(\overline{R}\log c_0' - \varphi_0') + N_1'(\overline{R}\log c_1' - \varphi_1') + \cdots + N_k'(\overline{R}\log c_k' - \varphi_k')\right]$$

und

$$32_1) \quad M\mathfrak{F} = \vartheta\left[N_0'(\overline{R}\log c_0' - \varphi_0') + N_1'(\overline{R}\log c_1' - \varphi_1') + \cdots + N_k'(\overline{R}\log c_k' - \varphi_k')\right] - Np\mathfrak{v}$$

oder

$$32_2) \quad M\mathfrak{F} = \vartheta\left[N_0'\left(\overline{R}\log c_0' - \varphi_0' - \frac{p}{\vartheta}\mathfrak{v}\right) + N_1'\left(\overline{R}\log c_1' - \varphi_1' - \frac{p}{\vartheta}\mathfrak{v}\right) + \cdots + N_k'\left(\overline{R}\log c_k' - \varphi_k' - \frac{p}{\vartheta}\mathfrak{v}\right)\right].$$

Setzt man hiernach

$$33) \quad \begin{cases} J(\overline{\mathfrak{S}}_0' + h_0') - \dfrac{\mathfrak{U}_0'}{\vartheta} = \psi_0, \\ J(\overline{\mathfrak{S}}_1' + h_1') - \dfrac{\mathfrak{U}_1'}{\vartheta} = \psi_1', \\ J(\overline{\mathfrak{S}}_2 + h_2') - \dfrac{\mathfrak{U}_2'}{\vartheta} = \psi_2', \end{cases}$$

u. s f.

so wird

$$32_3) \quad M\mathfrak{F} = \vartheta\left[N_0'(\overline{R}\log c_0' - \psi_0') + N_1'(\overline{R}\log c_1' - \psi_1') + \cdots + \overline{N_k'}(R\log c_k' - \psi_k')\right]$$

analog dem Werthe von $M\Phi$.

84. Osmotisches Gleichgewicht verdünnter Lösungen.

Wie in den Versuchen von Pfeffer nehmen wir ein geschlossenes Gefäss, welches die betreffende Lösung enthält, und setzen es in ein

anderes geschlossenes Gefäss, in welches eine andere Lösung gethan ist. Die Mengen der Substanzen, die im inneren Gefäss in einander gelöst sind, nenne ich $M'_{01}, M'_{02}, \ldots, M'_{0m}$; $M'_1, M'_2, \ldots, M'_n$, die Mengen derjenigen, welche die Lösung im äusseren Gefäss zusammensetzen, entsprechend $(M'_{01}), (M'_{02}), \ldots, (M'_{0u})$; $(M'_1), (M'_2), \ldots, (M'_r)$. Ausserdem sollen unaccentuirte Buchstaben sich auf etwaige freie Stoffe, die nicht in Lösung sind, beziehen. Die Molekelnarten zu $M'_{01}, M'_{02}, \ldots, M'_{0l}$ seien identisch mit denen $(M'_{01}), (M'_{02}), \ldots, (M'_{0l})$, ebenso die zu $M'_1, M'_2, \ldots, M'_k$ identisch mit denen zu $(M'_1), (M'_2), \ldots, (M'_k)$. Die Wand des inneren Gefässes lasse nur die Molekelnarten $M'_{01}, M'_{02}, \ldots, M'_{0l}$ bezw. die $(M'_{01}), (M'_{02}), \ldots, (M'_{0l})$ durch, ebenso von den anderen Molekelnarten nur die $M'_1, M'_2, \ldots, M'_k$ bezw. $(M'_1), (M'_2), \ldots, (M'_k)$. Beide Lösungen sollen gleiche Temperatur haben, der Druck sei aber im inneren Gefäss p, im äusseren (p), so dass $p - (p)$ der osmotische Druck gemäss Definition A sein soll (S. 21).

Die thermodynamischen Potentiale der einzelnen Bestandtheile, auf Masseneinheit bezogen, charakterisiren wir durch den oft benutzten Buchstaben und wie die Mengen, dann ist das Gesammtpotential beider Lösungen

$$1) \qquad M'\Phi' + (M')(\Phi') = \sum_{r=0}^{r=m} M'_{0r}\Phi'_{0r} + \sum_{r=1}^{r=n} M'_r\Phi'_r + \sum_{r=0}^{r=\mu} (M'_{0r})(\Phi'_{0r}) + \sum_{r=1}^{r=\nu} (M'_r)(\Phi'_r).$$

Gleichgewicht besteht, wenn bei Constanthaltung von Druck und Temperatur die Variation dieses Potentials verschwindet. Also haben wir als Gleichgewichtsbedingung

$$2) \qquad \sum_{r=1}^{r=m} \Phi'_{0r}\delta M'_{0r} + \sum_{r=1}^{r=n} \Phi'_r \delta M'_r + \sum_{r=1}^{r=\mu} (\Phi'_{0r})\delta(M'_{0r}) + \sum_{r=1}^{r=\nu} (\Phi'_r)\delta(M'_r) = 0.$$

Ausserdem ist aber

$$3) \qquad \begin{cases} \delta M'_{01} + \delta(M'_{01}) = 0, & \delta M'_1 + \delta(M'_1) = 0, \\ \delta M'_{02} + \delta(M'_{02}) = 0, & \delta M'_2 + \delta(M'_2) = 0, \\ \quad\vdots & \quad\vdots \\ \delta M'_{0l} + \delta(M'_{0l}) = 0, & \delta M'_k + \delta(M'_k) = 0. \end{cases}$$

Daraus folgt sofort

$$4) \qquad \begin{cases} \Phi'_{01} = (\Phi'_{01}), & \Phi'_1 = (\Phi'_1), \\ \Phi'_{02} = (\Phi'_{02}), & \Phi'_2 = (\Phi'_2), \\ \quad\vdots & \quad\vdots \\ \Phi'_{0l} = (\Phi'_{0l}), & \Phi'_k = (\Phi'_k), \end{cases}$$

so dass bleibt

$$5) \quad \sum_{r=l+1}^{r=m} \Phi'_{0r}\,\delta M'_{0r} + \sum_{r=k+1}^{r=n} \Phi'_r\,\delta M'_r + \sum_{r=l+1}^{r=\mu} (\Phi'_{0r})\,\delta (M'_{0r}) + \sum_{r=k+1}^{r=\nu} (\Phi'_r)\,\delta (M'_r) = 0.$$

Diese letztere Gleichung ist von selbst erfüllt, weil für sie, da nur die angegebene Austauschung zwischen den beiden Lösungen stattfinden soll, die δM Null sind.

Ferner muss auch innerhalb jeder der beiden Lösungen Gleichgewicht bestehen, also erhalten wir noch bei Einführung der auf Massen bezogenen Concentrationen $\overline{C}$ in entsprechender Bezeichnung (S. 26)

$$6) \quad \begin{cases} \sum_{r=1}^{r=m} M'_{0r} \frac{\partial \Phi'_{0r}}{\partial \overline{C}'_{0r}} + \sum_{r=1}^{r=n} M'_r \frac{\partial \Phi'_r}{\partial \overline{C}'_{0r}} = 0, \; i = 1, 2, 3, \ldots, m, \\ \sum_{r=1}^{r=m} M'_{0r} \frac{\partial \Phi'_{0r}}{\partial \overline{C}'_i} + \sum_{r=1}^{r=n} M'_r \frac{\partial \Phi'_r}{\partial \overline{C}'_i} = 0, \; i = 1, 2, 3, \ldots, n, \\ \sum_{r=1}^{r=\mu} (M'_{0r}) \frac{\partial (\Phi'_{0r})}{\partial (\overline{C}'_{0i})} + \sum_{r=1}^{r=\nu} (M'_r) \frac{\partial (\Phi'_r)}{\partial (\overline{C}'_{0i})} = 0, \; i = 1, 2, 3, \ldots, \mu, \\ \sum_{r=1}^{r=\mu} (M'_{0r}) \frac{\partial (\Phi'_{0r})}{\partial (\overline{C}'_i)} + \sum_{r=1}^{r=\nu} (M'_r) \frac{\partial (\Phi'_r)}{\partial (\overline{C}'_i)} = 0, \; i = 1, 2, 3, \ldots, \nu, \end{cases}$$

wobei noch ausserdem sein muss

$$7) \quad \begin{cases} \delta \overline{C}'_{01} + \delta \overline{C}'_{02} + \cdots + \delta \overline{C}'_{0m} + \delta \overline{C}'_1 + \delta \overline{C}'_2 + \cdots + \delta \overline{C}'_n = 0, \\ \delta (\overline{C}'_{01}) + \delta (\overline{C}'_{02}) + \cdots + \delta (\overline{C}'_{0\mu}) + \delta (\overline{C}'_1) + \delta (\overline{C}'_2) + \cdots \delta (\overline{C}'_\nu) = 0, \end{cases}$$

so dass von dem ersten Satz von zwei Gleichungssystemen eine Gleichung fortfallen kann und ebenso vom zweiten. Insgesammt haben wir also $l + k + m + n + \mu + \nu + 2$ Gleichungen. Nun beträgt aber die Zahl aller Unbekannten nur $m + n + \mu + \nu + 3$, nämlich ausser den Concentrationen noch die drei für Temperatur ϑ und die zwei Drucke p, (p). Somit sind $l + k - 1$ Gleichungen zuviel vorhanden, und ein Gleichgewicht kann unter allen Umständen nur stattfinden, wenn $l + k - 1 = 0$, d. h. entweder l oder k gleich Null und die andere dieser Grössen 1 ist. Das würde verlangen, dass nur eine Substanz und nur nach einer Richtung durch die innere Gefässwand gehen kann. Oder, wenn das nicht der Fall ist, vermag Gleichgewicht zwar ebenfalls vorhanden zu sein, jedoch nur unter ganz besonderen Verhältnissen, nicht allgemein.

Indessen müssen wir für den Fall $l + k - 1 = 0$ selbst sogleich den einfachsten Fall ausscheiden. Besteht nämlich z. B. die äussere

Lösung nur aus einer Molekelnart (etwa dem Lösungsmittel der inneren Lösung), so dass nur in Bezug auf dieses ein Austausch stattzufinden vermag, so verbleibt von den Gleichungen unter 4) nur eine, die erste der linken Reihe, von den Gleichungen unter 6) nur das erste Paar und von den Gleichungen unter 7) nur die erste übrig. Wir haben also $m + n + 2$ Gleichungen, aber $m + n + 3$ Grössen. Daraus folgt, dass eine dieser Grössen willkürlich ist, oder es giebt in diesem Falle unendlich viele mögliche Gleichgewichtszustände, je nach der Annahme über die willkürliche Grösse.

Wenn die äussere Lösung zwar ausser dem Lösungsmittel mehrere gelöste Substanzen enthält, aber ein Austausch mit der inneren Lösung nur in Bezug auf das Lösungsmittel soll stattfinden können, geben die Gleichungen unter 4) abermals nur eine Gleichung, die unter 6) geben $m + n + \mu + \nu$, die unter 7) geben zwei Gleichungen. Zusammen haben wir also $m + n + \mu + \nu + 3$ Gleichungen, gerade so viel als unbekannte Grössen bestehen. Zwei wirkliche Lösungen, die nur eine Phase auszutauschen vermögen, können nur in einem Falle im Gleichgewicht sein und sind in einem Falle im Gleichgewicht.

Nehmen wir jedoch an, dass die Lösungen noch eine weitere Phase austauschen können, so kommt sofort von den Gleichungen unter 4) noch eine hinzu, und wir haben nun eine überschüssige Bedingung.

Das alles entspricht der Gibbs'schen Phasenregel. Im ersten Falle sind zwar drei Phasen vorhanden, aber das halbdurchlässige Diaphragma führt eine Bedingung für diese drei Phasen ein, wodurch sie wie zwei wirken. Ebenso im zweiten Falle, wo vier Phasen vorhanden sind, die in Folge der Bedingung am Diaphragma nur wie drei wirken. Im dritten Falle sind auch nur vier Phasen da, aber die Bedingung am Diaphragma ist fortgefallen (vergl. Bd. II, S. 296 ff.). Kehren wir zu dem einfachsten Falle zurück. Die innere Lösung enthalte ausser dem Lösungsmittel nur eine Molekelnart, die äussere bestehe nur aus dem Lösungsmittel. Die Gleichgewichtsbedingungen sind, indem wir jetzt die neben 0 stehenden Indices fortlassen und für das reine Lösungsmittel die Buchstaben nicht accentuiren

$$8) \qquad \Phi_0' = (\Phi_0), \qquad M_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + M_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} = 0,$$

$$M_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_1'} + M_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_1'} = 0, \qquad \frac{\partial \overline{C}_0'}{\partial \overline{C}_1'} = -1,$$

und wir haben, weil (Φ_0) von irgend einer Concentration nicht abhängt, genauer geschrieben

$$9) \qquad (\Phi_0) = (\Phi_0)[(p), \vartheta], \quad \Phi_0' = \Phi_0'(p, \vartheta, \overline{C}_0', \overline{C}_1'), \quad \Phi_1' = \Phi_1'(p, \vartheta, \overline{C}_0', \overline{C}_1').$$

Wir betrachten jetzt p als constant, aber ϑ als variabel und differenciren hiernach die Gleichung $\Phi_0' = (\Phi_0)$ vollständig, so folgt

$$10_1) \qquad \frac{\partial [\Phi_0' - (\Phi_0)]}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_0'}} d\overline{C_0'} + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} d\overline{C_1'} = 0,$$

oder

$$10_2) \qquad \frac{\partial [\Phi_0' - (\Phi_0)]}{\partial \vartheta} d\vartheta + \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_0'}} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right) d\overline{C_0'} = 0,$$

und, zufolge Gleichung 77) auf S. 91 von Bd. I, auch

$$10_3) \qquad J[S_0' - (S_0)]\, d\vartheta = \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_0'}} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right) d\overline{C_0'}.$$

Nun ist $\overline{C_0'} + \overline{C_1'} = 1$, somit

$$10_4) \qquad J[S_0' - (S_0)]\, d\vartheta = -2 \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} d\overline{C_0'} = +2 \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} d\overline{C_1'}.$$

Bei hinlänglich verdünnten Lösungen ist $\overline{C_1'}$ sehr klein, somit können wir schreiben

$$11) \qquad \Phi_0' = \Phi_0'^{(0)} + \overline{C_1'} \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)}$$

woselbst $\Phi_0^{(0)}$ und $\left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)}$ von C_1' unabhängig sind.

Wir bekommen also für solche Lösungen

$$12) \qquad J[S_0' - (S_0)]\, d\vartheta = 2 \left(\frac{\partial \Phi_0}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)} d\overline{C_1'}.$$

Wie sich nun auch die Entropien S_0' und (S_0) unterscheiden mögen, so kann ihre Differenz bei hinlänglich grosser Verdünnung als lineare Function von $\overline{C_1'}$ angesehen werden, und da $\overline{C_1'} d\vartheta$ von zweiter Ordnung klein ist, wird $[S_0' - (S_0)]$ als von $\overline{C_1'}$ überhaupt unabhängig angenommen werden dürfen. Weiter hängt aber $\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)}$ auch nicht von $\overline{C_1'}$ ab. Also ändert sich im Gleichgewicht die Concentration wie die Temperatur. Ob beide Grössen zugleich wachsen bezw. fallen oder ob eine fällt, wenn die andere wächst, hängt von dem Zeichen der Grösse $\frac{2}{J[S_0' - (S_0)]} \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right)^0$ ab.

Wir nehmen jetzt an, es werde ϑ constant gehalten, und lassen p und (p) variiren, so folgt entsprechend 10_2)

$$13_1) \qquad \frac{\partial \Phi_0'}{\partial p} dp - \frac{\partial (\Phi_0)}{\partial (p)} d(p) = -2 \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)} d\overline{C_1'},$$

oder nach Gleichung 78) auf Seite 91 von Bd. I

$$13_2) \qquad v_0' dp - (v_0) d(p) = -2 \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)} d\overline{C_1'}.$$

Nennnen wir den osmotischen Druck P, setzen also

14) $$P = p - (p),$$

so kommt, da für verdünnte Lösungen v_0' und (v_0) einander fast gleich sind, wenigstens wenn das Lösungsmittel eine Flüssigkeit ist,

15) $$v_0 d P = - 2 \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)} d \overline{C_1'}.$$

Also wird erstens der osmotische Druck proportional der Concentration sich ändern, und zweitens wachsen mit der Concentration, wenn $\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}}\right)^{(0)}$ negativ ist, dagegen abnehmen, wenn diese Grösse positiven Werth hat.

Welches stattfindet, erfahren wir, wenn untersucht wird, wann das Gleichgewicht stabil ist. Es muss die zweite Variation des Gesammtpotentials positiv sein. Wir haben aber für unseren einfachen Fall wegen $\delta M_1' = \delta (M_1') = 0$

$16_1)$ $$\delta^2 [M' \Phi' + (M)(\Phi)] = \delta [\Phi_0' \delta M_0' + (\Phi_0) \delta (M_0)]$$

somit, weil beispielsweise

$$\delta \Phi_0' = \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_0'}} \delta \overline{C_0'} + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} \delta \overline{C_1'} = 2 \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} \delta \overline{C_1'}$$

ist,

$16_2)$ $$\delta^2 [M' \Phi' + (M)(\Phi)] = 2 \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} \delta \overline{C_1'} \delta M_0' + \delta (\Phi_0) \delta (M_0).$$

Aber das Lösungsmittel ändert sich als solches nicht, also ist $\delta (\Phi_0) = 0$, und die Stabilitätsbedingung verlangt

$17_1)$ $$\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} \delta \overline{C_1'} \delta M_0' > 0,$$

oder

$17_2)$ $$\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} \delta \overline{C_0'} \delta M_0' < 0.$$

Nun ist aber $\delta \overline{C_0'} = - \frac{M_1' \delta M_0'}{(M_0' + M_1')^2}$, also wird das Gleichgewicht stabil sein, wenn

$17_3)$ $$\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_0'}} < 0, \text{ oder } \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C_1'}} > 0$$

ist. **Unter stabilen Verhältnissen wächst hiernach der osmotische Druck mit der Concentration der gelösten Substanz, und zwar angenähert dieser proportional. Das ist eines von den van't Hoff'schen Gesetzen, und es zeigen sich gleich die Beschränkungen, unter denen es nur gilt, namentlich dass die möglichen Gleichgewichte stabil sind.**

Unter gleichen Verhältnissen hängt nun das Zeichen von $\frac{d\vartheta}{d\overline{C_1'}}$ ab von dem von $S_0' - (S_0)$. Ist letzteres negativ, so wachsen ϑ und $\overline{C_1'}$ zugleich, anderenfalls nimmt ϑ ab, wenn $\overline{C_1'}$ wächst. Hierüber nun scheint mir, lässt sich aus der Thermodynamik allein noch nichts sagen, doch komme ich bald darauf zurück.

Wir gehen wieder zurück auf die Gleichgewichtsbedingung $\Phi_0' = (\Phi_0)$. Nach den Gleichungen 9) haben wir ausgeschrieben

$$\Phi_0'(p, \vartheta, \overline{C_0'}, \overline{C_1'}) - (\Phi_0)\,[(p), \vartheta] = 0.$$

Die Gleichung stellt eine Beziehung zwischen dem freien Lösungsmittel und dem Lösungsmittel in der Lösung fest, und sie kann benutzt werden, um eine der Grössen $p, (p), \vartheta, \overline{C_1'}$ aus den anderen zu ermitteln, wie die ja ganz entsprechenden für Verdampfung und Schmelzung. Da wir auch schreiben können

$$(\Phi_0)\,[(p), \vartheta] = \int_p^{(p)} \frac{\partial(\Phi_0)}{\partial p}\,dp + (\Phi_0)\,(p, \vartheta),$$

so folgt auch

$$18_1) \qquad \Phi_0'(p, \vartheta, \overline{C_0'}, \overline{C_1'}) - (\Phi_0)\,(p, \vartheta) = \int_p^{(p)} \frac{\partial(\Phi_0)}{\partial p}\,dp,$$

eine Form, welche Herr Duhem ermittelt hat, dem auch das unmittelbar Nachfolgende zu verdanken ist [1]). Die schon benutzte Gleichung 78) auf S. 91 von Bd. I giebt nämlich weiter

$$18_2) \qquad \Phi_0'(p, \vartheta, \overline{C_0'}, \overline{C_1'}) - (\Phi_0)\,(p, \vartheta) = \int_p^{(p)} (v_0)\,dp.$$

Ist nun das Lösungsmittel eine Flüssigkeit oder ein fester Körper, so wird das Volumen (v_0) nur wenig compressibel sein, also erhielte man

$$19) \qquad (v_0)\,P = (\Phi_0)\,(p, \vartheta) - \Phi_0'(p, \vartheta, \overline{C_0'}, \overline{C_1'}),$$

eine Gleichung für den osmotischen Druck P, der sich hiernach durch die Differenz der Potentiale bestimmt, beide auf den Druck bezogen, der über der Lösung lastet. Es wird

$$20_1) \qquad P = \frac{1}{(v_0)}\,[(\Phi_0)\,(p, \vartheta) - \Phi_0'\,(p, \vartheta, \overline{C_0'}, \overline{C_1'})].$$

Für verdünnte Lösungen folgt hieraus

$$20_2) \qquad P = -\frac{2}{(v_0)}\left(\frac{\partial\Phi_0'}{\partial\overline{C_1'}}\right)^{(0)}\overline{C_1'} = -\frac{2}{v_0'}\left(\frac{\partial\Phi_0'}{\partial\overline{C_1'}}\right)^{(0)}\overline{C_1'},$$

---

[1]) Travaux et Mémoirs des facultés de Lille, Dissolutions et mélanges, Premier Mémoire, p. 123.

was dem einen Theil des van't Hoff'schen Gesetzes entspricht und mit der hier abgeleiteten Gleichung 18) übereinstimmt.

Ehe diese Gleichgewichtsuntersuchungen fortgesetzt werden, berechnen wir noch diejenige Wärme, welche zum Verdünnen einer Lösung unter Erhaltung des osmotischen Gleichgewichts erforderlich ist. Dabei machen wir die vereinfachende Annahme, dass die Verdünnung keine Association und Dissociation von Molekeln in der Lösung zur Folge hat.

Den Ausgangspunkt bildet die Gleichung 54) auf S. 311 des zweiten Bandes.

Es sei die aus dem Lösungsmittel in die Lösung übergehende Menge μ, (v_0) das specifische Volumen des freien Lösungsmittels, φ_0 das specifische Volumen, welches diese Menge durch die Zertheilung in der Lösung annimmt, so setzen wir $\mu\,[\varphi_0 - (v_0)] = \delta(V)$. Ferner sei $\delta V'$ die entsprechende Volumenzunahme der Lösung, so haben wir in verständlicher Bezeichnung für die Lösung

$$21)\quad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V\, d\vartheta}\left[\delta\left(\frac{\partial M'\Phi'}{\partial M_0'}\right) d M_0' + \delta\left(\frac{\partial M'\Phi'}{\partial M_1'}\right) d M_1'\right],$$

für das Lösungsmittel

$$22)\quad \frac{J\delta(\overline{Q})}{\vartheta\,\delta(V)} = \frac{d(p)}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta(V)\, d\vartheta}\left[\delta\left(\frac{\partial(M)(\Phi)}{\partial(M_0)}\right) d(M_0)\right].$$

Nun ist aber für das Lösungsmittel, da dieses als solches sich nicht ändert, $\delta\left(\frac{\partial(\Phi_0)}{\partial(M_0)}\right) = 0$, somit

$$23_1)\quad \frac{J\delta(\overline{Q})}{\vartheta\,\delta(V)} = \frac{d(p)}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta(V)\, d\vartheta}\,\delta(\Phi_0)\, d(M_0)\,\delta(M_0),$$

und da auch (Φ_0) nicht variiren kann, bleibt

$$23_2)\quad \frac{J\delta(\overline{Q})}{\vartheta\,\delta(V)} = \frac{d(p)}{d\vartheta}.$$

Diese Gleichung entspricht der unter 55) S. 311 des zweiten Bandes gegebenen und setzt die Umwandlungswärme fest bei dem Uebergang eines Theiles des Lösungsmittels in die Lösung, berechnet auf den Umwandlungsdruck der im Lösungsmittel herrscht, während die Zertheilung der übergehenden Menge sich nach dem Volumen der Lösung richtet. Für die Lösung haben wir zunächst, da $d M_1' = 0$ sein sollte,

$$23)\quad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V'\, d\vartheta}\left[M_0'\,\delta\left(\frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_0'}\right) d M_0' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_0'}\,\delta M_0'\, d M_0' + \delta\Phi_0'\, d M_0' + \delta\left(\frac{\partial M_1'\Phi_1'}{\partial M_0'}\right) d M_0'\right].$$

Es ist aber

$$24_1)\quad \frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_0'} = \frac{\partial\Phi_0'}{\partial\overline{C_0'}}\,\frac{\partial\overline{C_0'}}{\partial M_0'} + \frac{\partial\Phi_0'}{\partial\overline{C_1'}}\,\frac{\partial\overline{C_1'}}{\partial M_0'}.$$

Und da

25) $$\overline{C}_0' = \frac{M_0'}{M_0' + M_1'},\quad \overline{C}_1' = \frac{M_1'}{M_0' + M_1'}$$

und M_1' constant sein sollte, wird

26) $$\frac{\partial \overline{C}_0'}{\partial M_0'} = \frac{1}{M_0' + M_1'} - \frac{M_0}{(M_0' + M_1')^2} = \frac{M_1'}{(M_0' + M_1')^2} = \frac{\overline{C}_1'}{M'},$$

27) $$\frac{\partial \overline{C}_1'}{\partial M_0'} = -\frac{M_1'}{(M_0' + M_1')^2} = -\frac{\overline{C}_1'}{M'},$$

also

24_2) $$\frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'} = \frac{\overline{C}_1'}{M'}\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_1'}\right) = 2\frac{\overline{C}_1'}{M'}\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}.$$

Die Variation ergiebt weiter

28_1) $$\delta\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'}\right) = 2\frac{\delta \overline{C}_1'}{M'}\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} - 2\frac{\overline{C}_1'\delta M'}{M'^2}\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + 2\frac{\overline{C}_1'}{M'}\frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2}\delta \overline{C}_0' + 2\frac{\overline{C}_1'}{M'}\frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0' \partial \overline{C}_1'}\delta \overline{C}_1'.$$

Hierin ist

27) $$\delta \overline{C}_1' = -\frac{\overline{C}_1'\delta M_0'}{M'} = -\delta \overline{C}_0',\quad \delta M' = \delta M_0',$$

die beiden ersten Glieder geben also $-4\frac{\overline{C}_1'}{M'^2}\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}\delta M_0'$. In den folgenden beiden Gliedern ersetzen wir $\delta \overline{C}_1'$ durch $-\delta \overline{C}_0'$ und erhalten für sie

$$\frac{2\overline{C}_1'}{M'}\frac{\partial}{\partial \overline{C}_0'}\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_1'}\right)\delta \overline{C}_0' = 4\frac{\overline{C}_1'}{M'}\frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2}\delta \overline{C}_0' = \frac{4\overline{C}_1'^2}{M'^2}\frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2}\delta M_0'.$$

Zusammen haben wir

28_2) $$\delta\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'}\right) = \frac{4\overline{C}_1'}{M'^2}\left(\overline{C}_1'\frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}\right)\delta M_0'.$$

Ferner ist

29_1) $$\delta \Phi_0' = \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}\delta \overline{C}_0' + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_1'}\delta \overline{C}_1' = \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_1'}\right)\delta \overline{C}_0' = 2\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}\delta \overline{C}_0',$$

und zufolge 24)

29_2) $$\delta \Phi_0' = 2\frac{\overline{C}_1'}{M'}\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}\delta M_0'.$$

Die drei ersten mit $d M_0'$ in 21) multiplicirten Glieder geben hiernach zusammen

$$\frac{4\overline{C}_1'}{M'}\left[\overline{C}_0'\left(\overline{C}_1'\frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}\right) + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'}\right]\delta M_0' d M_0'.$$

Endlich ist

$$30) \qquad \frac{\partial M_1' \Phi_1'}{\partial M_0'} = M_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} = 2 M_1' \frac{\overline{C}_1'}{M'} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} = 2 \overline{C}_1'^2 \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'},$$

somit nach obigen Entwickelungen

$$31) \qquad \delta \left(\frac{\partial M_1' \Phi_1'}{\partial M_0'} \right) = 4 M_1' \frac{\overline{C}_1'}{M'^2} \left(\overline{C}_1' \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'^2} - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} \right) \delta M_0'.$$

Hiernach bekommen wir

$$32_1) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta} \frac{4 \overline{C}_1'}{M'} \left[\overline{C}_0' \left(\overline{C}_1' \frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} \right) \right.$$

$$\left. + \overline{C}_1' \left(\overline{C}_1' \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'^2} - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} \right) + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} \right] \delta M_0' d M_0',$$

und wenn wir von einem inneren Gleichgewicht ausgehen, wofür u. a. die Gleichungen 8) bestehen

$$32_2) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta} \frac{4 \overline{C}_1'}{M'} \left[\overline{C}_1' \left(\overline{C}_0' \frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2} + \overline{C}_1' \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'^2} \right) \right.$$

$$\left. + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} \right] \delta M_0' d M_0'.$$

Differenziren wir aber die zweite der Gleichungen unter 8), nachdem wir mit M' dividirt haben, nach $\overline{C}_0'$, so ergiebt sie

$$33) \qquad \frac{\partial}{\partial \overline{C}_0'} \left(\overline{C}_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + \overline{C}_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} \right) = \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + \overline{C}_0' \frac{\partial^2 \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'^2}$$

$$+ \overline{C}_1' \frac{\partial^2 \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'^2} - \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} = 0.$$

und damit wird der Klammerfactor von $\delta M_0' d M_0'$ in 32_2)

$$\overline{C}_1' \left(\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} \right) + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} = \overline{C}_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} \left(1 - \overline{C}_1' \right).$$

$1 - \overline{C}_1'$ ist gleich $\overline{C}_0'$, dieser Klammerfactor geht also über in $\overline{C}_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + \overline{C}_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_1'}$, das ist nach der zweiten Gleichung unter 8) Null, und die Formel 32_2) reducirt sich auf den so einfachen Werth

$$32_3) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta}.$$

Zusammen mit Gleichung 23_2) haben wir, weil $p - (p) = P$ den osmotischen Druck bedeutet

$$33_1) \qquad \frac{J}{\vartheta} \left(\frac{\delta \overline{Q}}{\delta V'} - \frac{\delta (\overline{Q})}{\delta (V)} \right) = \frac{\delta P}{\delta \vartheta}.$$

Die Gleichung gilt also für den Fall, dass erstens durch das Eindringen des Lösungsmittels keine Zerlegungen oder Verbindungen von Molekeln in der Lösung veranlasst werden, und zweitens, dass das Eindringen so vor sich geht, dass das Gleichgewicht innerhalb der Lösung durch entsprechende Aenderung von Temperatur, Druck und Concentration in jedem Moment erhalten bleibt. Findet gleichwohl Störung des Gleichgewichtes statt, wie das ja in Wirklichkeit sein muss, wenn überhaupt Verdünnung erfolgen soll, so muss diese Störung jedenfalls sehr gering sein. Ist das nicht der Fall, so bleibt die Gleichung 32_1) bestehen, die sich dann mit Hülfe der obigen Entwickelungen auf die ebenfalls sehr einfache Form bringen lässt

$$32_4) \qquad \frac{J}{\vartheta}\frac{\delta\overline{Q}}{\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\frac{4\,\overline{C}_1'^2}{M}\frac{\partial}{\partial \overline{C}_0'}\left(\overline{C}_0'\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + C_1'\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_1'}\right)\delta M_0' d M_0',$$

und ergiebt

$$33_2) \qquad \frac{J}{\vartheta}\left(\frac{\delta\overline{Q}}{\delta V'} - \frac{\delta(\overline{Q})}{\delta(V)}\right) = \frac{dP}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\frac{4\,\overline{C}_1'^2}{M}\frac{\partial}{\partial \overline{C}_0'}\left(\overline{C}_0'\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + \overline{C}_1'\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'}\right)\delta M_0' d M_0'.$$

Wir bleiben jedoch bei dem Falle einer Veränderung durch Gleichgewichtszustände hindurch stehen. p und P sind Functionen der Temperatur ϑ und der Concentrationen $\overline{C}_0'$, $\overline{C}_1'$. Von letzteren ist nur eine zu beachten. Wir haben demnach

$$34) \qquad dp = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{\overline{c}_1'} d\vartheta + \left(\frac{\partial p}{\partial \overline{C}_1'}\right)_{\vartheta} d\overline{C}_1',$$

$$35) \qquad dP = \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_{\overline{c}_1'} d\vartheta + \left(\frac{\partial P}{\partial \overline{C}_1'}\right)_{\vartheta} d\overline{C}_1',$$

letztere Beziehung für P, weil beim freien Lösungsmittel im äusseren Gefäss Aenderung der Concentration nicht in Frage kommt. Demgemäss wird

$$32_3) \qquad \frac{J}{\vartheta}\frac{\delta\overline{Q}}{\delta V'} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta}\right)_{\overline{c}_1'} + \left(\frac{\partial p}{\partial \overline{C}_1'}\right)_{\vartheta}\frac{d\overline{C}_1'}{d\vartheta}.$$

$$33_3) \qquad \frac{J}{\vartheta}\left(\frac{\delta\overline{Q}}{\delta V'} - \frac{\delta(\overline{Q})}{\delta(V)}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right)_{c_1'} + \left(\frac{\partial P}{\partial \overline{C}_1'}\right)\frac{d\overline{C}_1'}{d\vartheta}.$$

Beide Gleichungen bestehen zwar für Lösungen überhaupt, jedoch nur in osmotischen Gleichgewichtszuständen. Ist aber eine Lösung stark verdünnt, so wird die Aenderung der Concentration der gelösten Substanz durch Hinzufügung eines Massenelementes Lösungsmittel nur eine Grösse zweiter Ordnung sein können, und wir haben

$32_6)$ $$\frac{J}{\vartheta}\frac{\delta\bar{Q}}{\delta V'} = \left(\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right)_{\bar{c}_1};$$

$31_4)$ $$\frac{J}{\vartheta}\left(\frac{\delta\bar{Q}}{\delta V'} - \frac{\delta(\bar{Q})}{\delta(V)}\right) = \left(\frac{\partial P}{\partial\vartheta}\right)_{\bar{c}_1},$$

Gleichungen, die der für Verdampfungswärme, Schmelzwärme u. s. f. entsprechen.

Was nun die Volumenänderungen betrifft, so haben wir, da $\mu = \delta M'$ ist,

36) $$\delta(V) = [\varphi_0 - (v_0)]\,\delta M'.$$

Hierin ist aber φ_0 das specifische Volumen, zu dem sich die osmotisch übergegangene Menge $\delta M'$ Lösungsmittel in der Lösung verbreitet hat, und da sich diese Menge nach dem Uebergang in dem Volumen $M'v' + \delta V'$ findet, so haben wir

$37_1)$ $$\varphi_0 = \frac{M'v' + \delta V'}{\delta M'}$$

oder bis auf kleine Grössen

$37_2)$ $$\varphi_0 = \frac{M'v'}{\delta M'}$$

somit

$37_3)$ $$\delta(V) = \left[(v_0) - \frac{M'v'}{\delta(M)}\right]\delta(M) = \left[(v_0) - \frac{M'v'}{\delta M'}\right]\delta M',$$

die Grössen (M) und $\delta M'$ sind hier absolut zu nehmen, ohne Rücksicht darauf, ob sie eine Zunahme oder Abnahme darstellen.

Für $\delta V'$ können wir mehrere Beziehungen aufstellen. Zunächst ist nach der Festsetzung

$38_1)$ $$\delta V' = (M' + \delta M')(v' + \delta v') - M'v',$$

woselbst $\delta v'$ die Aenderung des specifischen Volumens der Lösung durch die Verdünnung bedeutet, also wird

$38_2)$ $$\delta V' = M'\delta v' + v'\delta M_0' = M_1'\delta v' + \delta(M_0'v').$$

Ferner haben wir nach Gleichung 9) des voraufgehenden Abschnittes auch

$$M'v' = \frac{1}{2}\left(M_0'v_0' + M_1'v_1'\right),$$

somit

$38_3)$ $$\delta V' = \frac{1}{2}[(M_0' + \delta M_0')(v_0' + \delta v_0') + M_1'(v_1' + \delta v_1')]$$

$$- \frac{1}{2}(M_0'v_0' + M_1'v_1') = \frac{1}{2}(v_0'\delta M_0' + M_0'\delta v_0' + M_1'\delta v_1').$$

Die Gleichungen 18) desselben Abschnittes ergeben unmittelbar

$$38_4) \qquad \delta V' = \delta (M_0' v_0') = v_0' \delta M_0' + M_0' \delta v_0',$$

$$38_5) \qquad \delta V' = \delta (M_1' v_1') = M_1' \delta v_1',$$

und zwischen $\delta v_0'$ und $\delta v_1'$ besteht die Beziehung

$$39) \qquad v_0' \delta M_0' + M_0' \delta v_0' = M_1' \delta v_1'.$$

Diese Darstellungen unter 38) gelten noch allgemein. Wenn jedoch die Verdünnung der Lösung ohne Contraction oder Dilatation vor sich geht, weitet sich die ursprüngliche Lösung durch ihre ganze Masse zwar wieder bis zu dem Grade, dass die eingedrungenen Molekeln Lösungsmittel zwischen den anderen Molekeln Platz finden, aber diese Aufweitung ist so gross wie das Volumen des eindringenden Lösungsmittels. Sieht man von dem Einfluss der Druckunterschiede ab, so wird hiernach, da dieses letztere Volumen $(v_0)\delta M'$ beträgt,

$$38_6) \qquad \delta V' = (v_0)\delta M' = (v_0)\delta M_0'.$$

In diesem Falle haben wir zur Berechnung von $\delta v_1'$ nach 38_5)

$$40) \qquad \delta v_1' = \frac{\delta M'}{M_1'}(v_0) = \delta\left(\frac{M'}{M_1'}\right)(v_0)$$

$$= \delta\left(\frac{1}{\overline{C}_1'}\right)(v_0) = -\frac{\delta \overline{C}_1'}{\overline{C}_1'^2}(v_0) = \frac{\delta \overline{C}_0'}{\overline{C}_1'^2}(v_0).$$

Diese Gleichung lehrt übrigens, was vorher behauptet ist, dass $\delta \overline{C}_1'$ für hinlänglich verdünnte Lösungen eine kleine Grösse zweiter Ordnung ist. Ferner wird

$$41) \quad \delta v_0' = [(v_0) - v_0'] \frac{\delta M_0'}{M_0'} = [(v_0) - v_0'] \frac{\delta M'}{M_0'} = [(v_0) - v_0'] \frac{M_1'}{M_0'} \delta\left(\frac{M'}{M_1'}\right)$$

$$= [(v_0) - v_0'] \frac{\overline{C}_1'}{\overline{C}_0'} \delta\left(\frac{1}{\overline{C}_1'}\right) = -[(v_0) - v_0'] \frac{\delta \overline{C}_1'}{\overline{C}_0' \overline{C}_1'} = [(v_0) - v_0'] \frac{\delta \overline{C}_0'}{\overline{C}_0' \overline{C}_1'},$$

und es folgt

$$42) \qquad \frac{\delta v_0'}{\delta v_1'} = \frac{\overline{C}_1'}{\overline{C}_0'} \frac{(v_0) - v_0'}{(v_0)}.$$

Die Gleichungen 40), 41) setzen die Auflockerung der gelösten Substanz und des Lösungsmittels durch die eingetretene Verdünnung fest, die Formel 42) zeigt, in welchem Verhältniss die Auflockerungen der beiden Theile der Lösung zu einander stehen. Da für verdünnte Lösungen (v_0) und v_0' einander sehr nahe gleich sind, ist jedenfalls $\delta v_1'$ viel grösser als $\delta v_0'$ und, wie die Gleichung 42) zeigt, fast allein zu berücksichtigen. Entsprechend ist auch $M_0' \delta v_0'$ viel kleiner als $v_0' \delta M_0'$, so dass für diesen Fall auch geschrieben werden kann

$$38_7) \qquad \delta V' = v_0' \delta M_0' = (v_0)\delta M_0' = (v_0)\delta M',$$

was der Beziehung 38_6) entspricht.

Wir haben nun zunächst

43) $$\frac{J\delta(\overline{Q})}{\vartheta[\varphi_0 - (v_0)]\delta M'} = \frac{d(p)}{d\vartheta}.$$

Darin ist, im Vergleich mit verdünnten Lösungen, (v_0) eine Grösse von der Ordnung von v_0' und φ_0 eine solche von der Ordnung von v_1', so dass für flüssige Lösungen oder für feste das (v_0) gegen φ_0 vernachlässigt werden kann. Ferner wird

44) $$\frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta M_1'\delta v_1'} = \frac{dp}{d\vartheta},$$

somit

45_1) $$\frac{J}{\vartheta}\left(\frac{\delta\overline{Q}}{M_1'\delta v_1'} + \frac{\delta(\overline{Q})}{[(v_0) - \varphi_0]\delta M'}\right) = \frac{dP}{d\vartheta}.$$

Wir bezeichnen jetzt die auf Masseneinheit bezogenen, während des Vorganges von aussen zugeführten Wärmemengen mit r' bezw. (r), also

$$r' = \frac{\delta\overline{Q}}{\delta M'}, \qquad (r) = \frac{\delta(\overline{Q})}{\delta M'}$$

und erhalten

45_2) $$\frac{J}{\vartheta}\left(\frac{\delta M'}{M_1'\delta v_1'}r' + \frac{1}{(v_0) - \varphi_0}(r)\right) = \frac{dP}{d\vartheta}$$

oder für verdünnte Lösungen

45_3) $$\frac{J}{\vartheta}\left(\frac{r'}{(v_0)} + \frac{(r)}{(v_0) - \varphi_0}\right) = \frac{dP}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial P}{\partial\vartheta}\right)_{\overline{c}_1'},$$

und wenn (v_0) vernachlässigt wird gegen φ_0

45_4) $$\frac{J}{\vartheta}\left(\frac{r'}{(v_0)} - \frac{(r)}{\varphi_0}\right) = \frac{dP}{d\vartheta} = \left(\frac{\partial P}{\partial\vartheta}\right)_{\overline{c}_1'}.$$

Gelten die van't Hoff'schen Gesetze, so ist $\frac{\partial P}{\partial\vartheta}$ von ϑ unabhängig, also muss in diesem Falle $\frac{r'}{(v_0)} - \frac{(r)}{(\varphi_0)}$ proportional sein der Temperatur, und da (v_0) und φ_0 sich wie Constanten verhalten, muss die Proportionalität die Grössen r' und (r) treffen, d. h. die Umwandlungswärmen müssen der Temperatur proportional zunehmen und abnehmen.

Ferner soll der osmotische Druck proportional sein der Concentration, also gilt das nämliche auch für die Umwandlungswärmen. Es verhalten sich hiernach die Wärmen bei Umwandlungen durch osmotische Gleichgewichte hindurch, wie sich der osmotische Druck verhält. Ja, wir können direct setzen:

46) $$J\left(\frac{r'}{(v_0)} - \frac{(r)}{\varphi_0}\right) = P$$

und erhalten insbesondere für die Verdünnungswärme

47) $$J r' = P(v_0) + \frac{(v_0)}{\varphi_0} J(r).$$

Die Grössen (r), r' sind, um es zu wiederholen, diejenigen Wärmemengen, die man einer Masseneinheit Lösungsmittel zuführen muss, während letzteres sich durch die innere Gefässwand hindurch zum Volumen der Lösung dehnt, und diejenige Wärmemenge, welche dann der so gedehnten Masseneinheit zugeführt werden muss, um sie in der Lösung zu verteilen.

Im Anschluss daran und zum Vergleich untersuchen wir noch die Verdünnungswärme einer freien verdünnten Lösung. Diese befinde sich unter dem Drucke p, und unter diesem Drucke werde ihr auch die Menge $\delta(M)$ des Lösungsmittels zugeführt. Wir gehen aus von der von Duhem benutzten Gleichung 71) auf S. 520 des zweiten Bandes. Die während der Verdünnung entwickelte Wärme ist

$47_1)$ $$J\delta Q' = \delta\Big[\vartheta\Big(\frac{c M_0' \Phi_0'}{\partial\vartheta} + \frac{\partial M_1' \Phi_1'}{c\vartheta} + \frac{c(M)(\bar{\Phi}_0)}{\partial\vartheta}\Big) - M_0'\Phi_0' - M_1'\Phi_1' - (M)(\bar{\Phi}_0)\Big].$$

$(\bar{\Phi}_0)$ bedeutet hier das Potential einer Masseneinheit des Lösungsmittels unter dem Drucke p [nicht wie bisher (p)]. Da ϑ nicht variirt wird, haben wir

$47_2)$ $$J\delta Q' = \vartheta\frac{\partial}{c\vartheta}\big[\delta\big(M_0'\Phi_0' + M_1'\Phi_1' + (M)(\bar{\Phi}_0)\big)\big] - \delta\big(M_0'\Phi_0' + M_1'\Phi_1' + (M)(\bar{\Phi}_0)\big).$$

Es ist aber

48) $$\delta[M_0'\Phi_0' + M_1'\Phi_1' + (M)(\bar{\Phi}_0)] = \Phi_0'\delta M_0' + (\bar{\Phi}_0)\delta(M) + M_0'\Big(\frac{\partial\Phi_0'}{\partial\bar{C}_0'}\delta\bar{C}_0' + \frac{\partial\Phi_0'}{\partial\bar{C}_1'}\delta\bar{C}_1'\Big) + M_1'\Big(\frac{\partial\Phi_1'}{\partial\bar{C}_0'}\delta\bar{C}_0' + \frac{c\Phi_1'}{\partial\bar{C}_1'}\delta\bar{C}_1'\Big).$$

Die Verdünnung soll so vor sich gehen, dass innerhalb der Lösung in jedem Moment Gleichgewicht besteht oder die Abweichungen vom Gleichgewicht unendlich klein sind. Dann fallen die Glieder der zweiten Zeile nach den beiden mittleren Gleichungen unter 8) fort, und weil $\delta(M) = -\delta M_0'$ ist, bekommen wir

$47_3)$ $$J\delta Q' = \vartheta\frac{\partial}{c\vartheta}[\Phi_0' - (\bar{\Phi}_0)]\delta M_0' - [\Phi_0' - (\bar{\Phi}_0)]\delta M_0'.$$

Es ist nun $(\bar{\Phi}_0)$ das nämliche wie (Φ_0), nur dass der Druck nicht (p), sondern p sein sollte. Daher haben wir nach Gleichung $18_2)$

49) $$\Phi_0 - (\bar{\Phi}_0) = \int_p^{(p)} (v_0)\, dp.$$

Also wird

$$47_4) \qquad J\frac{\delta Q'}{\delta M'} = \vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\int_p^{(p)}(v_0)\,dp\right) - \int_p^{(p)}(v_0)\,dp$$

$$= \vartheta\left[\int_p^{(p)}\frac{\partial(v_0)}{\partial\vartheta}\,dp + (v_0)\frac{\partial(p)}{\partial\vartheta} - (\bar{v}_0)\frac{\partial p}{\partial\vartheta}\right] - \int_p^{(p)}(v_0)\,dp,$$

woselbst $(\bar{v}_0)$ den Werth von (v_0) unter dem Druck p bedeutet. Ist das Lösungsmittel eine Flüssigkeit oder ein fester Körper, so dass von der Abhängigkeit des (v_0) vom Druck abgesehen werden kann, so ergiebt sich

$$50_1) \qquad J\frac{\delta Q'}{\delta M} = -(v_0)\,\vartheta\frac{\partial P}{\partial\vartheta} - P\left(\vartheta\frac{\partial(v_0)}{\partial\vartheta} - (v_0)\right),$$

oder wenn die Verdünnungswärme, auf Masseneinheit bezogen, A genannt wird

$$50_2) \qquad JA = P(v_0) - \vartheta\frac{\partial}{\partial\vartheta}[P(v_0)].$$

(v_0) ist das specifische Volumen des freien Lösungsmittels, P der osmotische Druck der Lösung für die betreffende Temperatur und die betreffende Concentration. Indessen ist zu beachten, dass diese Einführung des osmotischen Druckes eine recht willkürliche ist, da die Lösung frei sein soll und als solche einen osmotischen Druck nicht erkennen lässt. Dieser Druck kommt erst zum Vorschein, wenn sie sich mit dem Lösungsmittel durch eine dieses Mittel allein durchlassende Membran in Gleichgewicht halten soll, wo also Lösung und Lösungsmittel gegen einander wirken. Deshalb ist auch die so berechnete Wärme A nicht mit den früher ermittelten Wärmen zusammen zu stellen.

Gleichwohl ist eine angenäherte Vergleichung zulässig; und da ergiebt sich zunächst, dass die Form in beiden Darstellungen übereinstimmt, das erste Glied ist sogar in beiden Darstellungen das nämliche. Sollen die zweiten Glieder auch gleichen Werth haben, so ist

$$51) \qquad J\frac{(v_0)}{\varphi_0}(r) = -\vartheta\frac{\partial[P(v_0)]}{\partial\vartheta}.$$

Bei verdünnten Lösungen ist nun P fast proportional der Temperatur: ist ferner das Lösungsmittel flüssig, so kann (v_0) nahezu wie eine Constante angesehen werden, demnach ist die Grösse rechter Hand der Gleichung proportional der Temperatur, also muss es auch die linker Hand sein, d. h. $\frac{(r)}{\varphi_0}$ muss wie eine Grösse $a\vartheta$ variiren. Es kommt nun darauf an, wie man die Grösse φ_0 beurtheilt. An sich soll sie dem specifischen Volumen eines Gases entsprechen. In einer freien Lösung aber ist alles an die Lösung gebunden, und können deshalb die Volumina der gelösten Substanzen sich nicht wie die von Gasen propor-

tional der Temperatur dehnen, sondern nur wie die Lösung selbst; ist diese flüssig, so werden also jene specifischen Volumina mit der Temperatur fast unveränderlich sein, zumal wenn es sich um stark verdünnte Lösungen handelt, und die weit vom Sättigungspunkte entfernt sind (wodurch freilich Lösungen schwer löslicher Substanzen eine besondere Behandlung verlangen würden). Lassen wir das für φ_0 auch unter osmotischen Verhältnissen gelten, so müsste hiernach (r) proportional sein der Temperatur, ganz so wie r. Wenn wir jedoch unter osmotischen Verhältnissen so argumentiren, dass bei gegebenem osmotischem Druck von dem Lösungsmittel nicht mehr durch die Gefässwand eintritt, als der Temperatur entspricht, so würde sich danach auch φ_0 richten, und dann wäre nach dem van't Hoff'schen Gesetz φ_0 proportional der Temperatur. Soll gleichwohl auch jetzt noch $\frac{(r)}{\varphi_0}$ ebenfalls proportional sein der Temperatur, so müsste (r) wie das Quadrat der Temperatur variiren. Also hätten wir je nach der Betrachtungsweise, ob es sich um freie Verhältnisse handelt oder um osmotische, $\varphi_0 = c$, $(r) = a\vartheta$ oder $\varphi_0 = d\vartheta$, $(r) = b\vartheta^2$, worin sich recht deutlich die Schwierigkeit der Vergleichung der beiderseitigen Ergebnisse verräth. Zugleich zeigt sich jedoch, dass man den osmotischen Uebergang eines flüssigen Lösungsmittels in eine Lösung nicht mit der freien Verdampfung einer Flüssigkeit in Parallele stellen darf.

Bei manchen Lösungen ist die Verdünnungswärme an sich Null, solchen, die dem v. Babo'schen Gesetz entsprechen, Bd. II, S. 562. Soll diese Wärme für verdünnte Lösungen auch unabhängig vom v. Babo'schen Gesetz Null sein, so haben wir

$$52) \qquad r = \frac{v_0}{\varphi_0}(r)$$

oder

$$53) \qquad P(v_0) = \vartheta \frac{\partial [P(v_0)]}{\partial \vartheta}.$$

Die letzte Gleichung wird erfüllt, wenn $P(v_0)$ proportional ϑ ist. Da das bei verdünnten Lösungen nach dem van't Hoff'schen Gesetz thatsächlich der Fall ist, so haben diese keine Verdünnungswärme. Herr Planck hat für diesen wichtigen Satz einen anderen Beweis gegeben, der sich auf der von ihm gewählten besonderen Darstellung des Volumens einer verdünnten Lösung als Function der Volumina der in einander gelösten Substanzen stützt (S. 29), von dem van't Hoff'schen Gesetze also keinen Gebrauch macht [1]). Aber ich halte diesen Beweis nicht für entscheidend. Die Voraussetzung aber muss unter allen Umständen erfüllt sein, dass die Verdünnung ohne

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, S. 213.

Einwirkung auf die Molekeln vor sich geht, also insbesondere ohne Association und Dissociation, sonst treffen die Ausgangsformeln nicht zu.

In weiterer Ausdehnung der Untersuchung handele es sich um das osmotische Gleichgewicht nicht einer Lösung und ihres Lösungsmittels, sondern einer Lösung und einer anderen ihr entsprechenden Lösung. Das Lösungsmittel soll in beiden Lösungen das nämliche sein, die gelösten Substanzen brauchen nicht übereinzustimmen.

Zunächst ist klar, dass, wenn jede der Lösungen mit dem gemeinschaftlichen Lösungsmittel in Gleichgewicht ist, das Gleichgewicht auch zwischen den beiden Lösungen besteht. Behalten wir hiernach alle bisherigen Bezeichnungen, nur dass wir sie für die zweite Lösung in Klammern setzen, so ist

54) $$\Phi'_0 = (\Phi_0), \quad (\Phi'_0) = (\Phi_0),$$

woraus

55) $$\Phi'_0 = (\Phi'_0) \text{ oder } \Phi'_0(P, \vartheta, \overline{C}'_0, \overline{C}'_1) = \Phi'_0[(P), \vartheta, (\overline{C}'_0), (\overline{C}'_1)]$$

folgen würde, das thermodynamische Potential des Lösungsmittels müsste für beide Lösungen das nämliche sein. Wenn beide Lösungen isotonisch sind, so dass $P = (P)$ ist, folgt, dass Gleichgewicht nur für bestimmte Concentrationsverhältnisse bestehen kann. Ist die Concentration einer Lösung gegeben, so richtet sich die der anderen nach dieser. Das sind die isotonischen Concentrationen, von denen Bd. II, S. 122 ff. die Rede gewesen ist.

Ausser der obigen Beziehung haben wir noch

56)
$$\begin{cases} \overline{C}'_0 \dfrac{\partial \Phi'_0}{\partial \overline{C}'_0} + \overline{C}'_1 \dfrac{\partial \Phi'_1}{\partial \overline{C}'_0} = 0, & \overline{C}'_0 \dfrac{\partial \Phi'_0}{\partial \overline{C}'_1} + \overline{C}'_1 \dfrac{\partial \Phi'_1}{\partial \overline{C}'_1} = 0; \\ \dfrac{\delta \overline{C}'_0}{\delta \overline{C}'_0} = -1, & (\overline{C}'_0) \dfrac{\partial (\Phi'_0)}{\partial (\overline{C}'_0)} + (\overline{C}'_1) \dfrac{\partial (\Phi'_1)}{\partial (\overline{C}'_0)} = 0, \\ (\overline{C}'_0) \dfrac{\partial (\Phi'_0)}{\partial (\overline{C}'_1)} + (\overline{C}'_1) \dfrac{\partial (\Phi'_1)}{\partial (\overline{C}'_1)} = 0; & \dfrac{\delta (\overline{C}'_0)}{\delta (\overline{C}'_1)} = -1. \end{cases}$$

Die Zahl aller Gleichungen ist 7, ebenso gross wie die Zahl aller unbekannten Grössen. Es giebt nur einen einzigen osmotischen Gleichgewichtszustand, wie schon hervorgehoben (vergl. S. 36). Würden die Lösungen nicht durch ein nur halbdurchlässiges Diaphragma getrennt sein, so gäbe es ohne weiteres überhaupt keinen Gleichgewichtszustand, sondern nur unter ganz besonderen Verhältnissen.

Wenn die Lösungen auch gleiche gelöste Substanzen enthalten, werden sie sicher in Gleichgewicht sein, sobald sie auch gleichen osmotischen Druck und gleiche Concentration haben. Weicht also bei solchen Lösungen Druck, Temperatur oder Concentration im Betrage von den durch die Beziehungen 55), 56) vorgeschriebenen Werthen ab, so wird zwar kein Gleichgewicht vorhanden sein, aber die Lösungen werden so lange mit einander Lösungsmittel austauschen, bis sie in der Zu-

sammensetzung überhaupt identisch geworden sind. Bei Lösungen mit verschiedenen gelösten Substanzen wird, wenn die Werthe der Drucke, Concentrationen und der Temperatur nicht die durch die Gleichungen 55), 56) vorgeschriebenen sind, gleichfalls ein fortwährender Austausch von Lösungsmittel stattfinden, aber hier so lange, bis eine Lösung als solche nicht mehr besteht, d. h. bis sie alles Lösungsmittel an die anderen abgegeben hat und nur die gelöste Substanz übrig geblieben ist. Ob nicht trotzdem vorher schon Gleichgewicht eintritt, weil dabei diese eine Lösung sich ständig concentrirt, und sogar durch den Sättigungszustand hindurchgeht, hängt davon ab, wie weit die besonderen Zustände, die wir als osmotische bezeichnen, stattfinden. Welche der Lösungen schliesslich ausfällt, ist durch die Natur der gelösten Substanzen bestimmt.

Eine Differentiation der Gleichung 55) nach ϑ und den P, entsprechend der für den früheren Fall des Gleichgewichts zwischen einer Lösung und ihrem Lösungsmittel vorgenommen, hat für das Gleichgewicht hier keinen Sinn, da keine der Grössen variiren kann, ohne dass das Gleichgewicht aufhört. Differenziren wir ohne Rücksicht auf Gleichgewichtszustände, so haben die Gleichungen nur Bedeutung, wenn wir als variables Element die Zeit einführen. Aber es handelt sich überhaupt um labile Verhältnisse, die in der oben angegebenen Weise zu stabilen Zuständen führen können, wenn sie in irgend einer Weise gestört sind, sei es durch einmalige Aenderung einer der betreffenden Grössen, die etwa wie ein Stoss auf labil ruhende Substanz wirkt, sei es durch ständige gesetzmässige Variation. Die Gleichungen, die dann in Frage kommen, sind die des Diffusionsvorganges überhaupt, die schon im zweiten Bande, S. 103 ff. behandelt sind. Es diffundirt das Lösungsmittel nach einer Richtung ganz hinüber oder nur bis zu einem gewissen Grade, wonach der Vorgang mit den Diffusionsgleichungen zu behandeln ist.

Für diesen Fall erübrigt sich auch die Betrachtung der Wärmeänderungen beim Uebergang aus einem Gleichgewichtszustande in einen anderen, da es keinen anderen benachbarten giebt. Und was die Wärmeänderung während der zunehmenden oder abnehmenden Concentration in der einen und der anderen Lösung anbetrifft, so ist sie so zu berechnen, wie wenn es sich um freie Lösungen handelt, da dann ein osmotischer Zustand nicht vorhanden ist. Es kommen die im zweiten Bande gegebenen Formeln in Betracht.

Definirt man übrigens isotonische Lösungen als solche, welche im Gleichgewicht gleichen osmotischen Druck aufweisen, so erhellt aus den obigen Darlegungen, dass durchaus nicht zu jeder Lösung eine ihr isotonische vorhanden sein muss, und dass umgekehrt Lösungen, die im Gleichgewicht zu einander stehen, nicht isotonisch zu sein brauchen.

Noch complicirtere Fälle allgemein zu behandeln, hat keinen Werth, da sich über die Umstände, unter denen Gleichgewicht bestehen kann,

doch nichts bestimmtes aussagen lässt. Herr Duhem hat aber die Lösungen nach gewissen Beziehungen geordnet und ist zu Ergebnissen gelangt, die nicht ohne Interesse sind [1]). Das thermodynamische Potential jedes Bestandtheiles einer Lösung ist bestimmt nicht bloss durch diesen Bestandtheil, sondern auch durch alle anderen in der Lösung etwa vorhandenen Bestandtheile. Sind die Molekelnzahlen aller Bestandtheile einer Lösung N_1', N_2', N_3', ..., N_k', so wird also das thermodynamische Potential jedes der Bestandtheile eine Function aller dieser N sein, also auch das Φ_0' des Lösungsmittels in der Lösung. Herr Duhem bezeichnet nun Substanzen 1, 2, ..., k als zu einer Reihe, mit Bezug auf das Lösungsmittel, gehörig, wenn für sie

$$57_1) \qquad \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_1'} = \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_2'} = \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_3'} = \cdots = \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_k'} = \lambda$$

ist, d. h. das thermodynamische Potential des Lösungsmittels sich immer in derselben Weise ändert, wenn man die Molekelnzahlen der Substanzen variirt.

Man entnehme nun z. B. den Bestandtheilen mit den Molekelnzahlen N_i', N_{i+1}', ... die Molekelnzahlen dN_i', dN_{i+1}', ... und füge zu den Bestandtheilen mit den Molekelnzahlen N_l', N_{l+1}', ... die Molekelnzahlen dN_l', dN_{l+1}', ..., so jedoch, dass die Gesammtzahl aller Molekeln nicht geändert wird, also

$$dN_l' + dN_{l+1}' + \cdots - dN_i' - dN_{i+1}' - \cdots = 0$$

ist, so beträgt die Aenderung des Potentials des Lösungsmittels

$$58) \qquad d\Phi_0' = + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_l'} dN_l' + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_{l+1}'} dN_{l+1}' + \cdots - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_i'} dN_i' - \frac{\partial \Phi_0'}{\partial N_{i+1}'} dN_{i+1}' - \cdots$$

Wenn nun durch diese Aenderung die Beschaffenheit aller anderen Substanzen in der Lösung nicht berührt wird, werden zu Folge 57) alle Differentialquotienten einander gleich und gleich λ sein, also erhalten wir

$$d\Phi_0' = 0,$$

d. h. das Potential des Lösungsmittels bleibt ungeändert, wenn man ohne seine Molekeln überhaupt und ohne die Gesammtmolekelnzahl zu ändern, eine Gruppe der in ihm gelösten und eine Reihe bildenden Substanzen durch eine andere Gruppe der gleichen Reihe angehörender Substanzen ersetzt. Die Substanzen können sich, ohne das Potential des Lösungsmittels zu beeinflussen, in der Molekelnzahl gegenseitig ersetzen.

Bleibt die Gesammtmolekelnzahl nicht erhalten, sondern wächst sie um dN' an, so hat man

[1]) Travaux et Mémoires des facultés de Lille, 1893, T. III, Mémoire 12, pag. 6 ff.

59) $$d\Phi'_0 = \lambda\, dN'$$

nur abhängig von der Aenderung der Gesammtmolekelnzahl, nicht von den Molekelnarten, die bei dieser Aenderung betheiligt sind.

Ferner ergiebt sich sofort: Löst man jede der Substanzen einer Reihe mit der gleichen Zahl von Molekeln in der gleichen Masse des Lösungsmittels, zu dem diese Reihe gehört, so haben alle diese Lösungen (ausser der gleichen Molekularconcentration) gleiches Potential des Lösungsmittels.

Bringen wir nun eine dieser Lösungen mit dem Lösungsmittel in osmotisches Gleichgewicht, so haben wir beispielsweise

$$(\Phi_0) = \Phi'_i,$$

also folgt: Ist eine dieser Lösungen mit dem Lösungsmittel in osmotischem Gleichgewicht, so sind es alle, somit auch alle unter einander.

Bei gleicher Temperatur müssen hiernach alle diese Lösungen gleichen osmotischen Druck haben, also isotonisch sein. Das steht in Verbindung mit den Versuchen von de Vries, die Bd. II, S. 122 ff. discutirt sind, so dass z. B. geschlossen werden kann, dass Rohrzucker, Traubenzucker, Aepfelsäure, Weinsäure, Citronensäure, Glycerin in Bezug auf Wasser in eine Reihe gehören.

Bezeichnen wir die Massen mit M'_0, M'_1, M'_2, . . ., M'_k und führen die Concentrationen in der früher, Bd. II, Cap. 13 benutzten Definition

60) $$C'_0 = 1, \quad C'_1 = \frac{M'_1}{M'_0}, \quad C'_2 = \frac{M'_2}{M'_0}, \quad \ldots \quad C'_k = \frac{M'_k}{M'_0},$$

ein, so können wir die Definitionsgleichungen 57_1) auch schreiben

57_2) $$m'_1 M'_0 \frac{\partial \Phi'_0}{\partial C'_1} = m'_2 M'_0 \frac{\partial \Phi'_0}{\partial C'_2} = \cdots = m'_k M'_0 \frac{\partial \Phi'_0}{\partial C'_k} = \lambda,$$

oder auch, indem das Potential des ganzen Lösungsmittels $M'_0 \Phi'_0 = \bar{\Phi}'_0$, gesetzt wird,

57_3) $$m'_1 \frac{\partial \bar{\Phi}'_0}{\partial C'_1} = m'_2 \frac{\partial \bar{\Phi}'_0}{\partial C'_2} = \cdots = m'_k \frac{\partial \bar{\Phi}'_0}{\partial C'_k} = \lambda.$$

Da ein Lösungsmittel auch als gelöste Substanz mit Bezug auf die gelöste Substanz als Lösungsmittel angesehen werden kann, werden auch die Lösungsmittel in Reihen mit Bezug auf je eine gelöste Substanz geordnet. Es mögen $l + 1$ Lösungsmittel zu einer Substanz in eine Reihe gehören. Wir stellen mit jedem von ihnen eine Lösung der Substanz her. Die Concentrationen der Lösungsmittel seien C'_{01}, C'_{02}, . . ., C'_{0l}, die Potentialwerthe Φ'_{01}, Φ'_{02}, Φ'_{03}, . . ., Φ'_{01}, die Molekulargewichte der Lösungsmittel m'_{01}, m'_{02}, m'_{03}, . . ., m'_{01}, die Potentialwerthe der gelösten Substanz Φ'_{10}, Φ'_{20}, Φ'_{30}, . . ., Φ'_{l0}, so lauten die Definitionsgleichungen

61_1) $$\frac{1}{m'_{01}} \frac{\partial \Phi'_{10}}{\partial C'_{01}} = \frac{1}{m'_{02}} \frac{\partial \Phi'_{20}}{\partial C'_{02}} = \frac{1}{m'_{03}} \frac{\partial \Phi'_{30}}{\partial C'_{03}} = \cdots$$

Da wir im Gleichgewicht jeder Lösungen haben (S. 35, oder Bd. II, S. 537)

$$\frac{\partial \Phi'_{01}}{\partial C'_{01}} + C'_{01} \frac{\partial \Phi'_{10}}{\partial C'_{01}} = 0,$$

so ergiebt sich auch

$$61_2) \qquad \frac{1}{m'_{01} C'_{01}} \frac{\partial \Phi'_{01}}{\partial C'_{01}} = \frac{1}{m'_{02} C'_{02}} \frac{\partial \Phi'_{02}}{\partial C'_{02}} = \frac{1}{m'_{03} C'_{03}} \frac{\partial \Phi'_{03}}{\partial C'_{03}} = \cdots$$

Ist ausserdem

$$62) \qquad m'_{01} C'_{01} = m'_{02} C'_{02} = m'_{03} C'_{03} = \cdots,$$

so wird einfacher

$$61_3) \qquad \frac{\partial \Phi'_{01}}{\partial C'_{01}} = \frac{\partial \Phi'_{02}}{\partial C'_{02}} = \frac{\partial \Phi'_{03}}{\partial C'_{03}} = \cdots$$

und da alsdann

$$63) \qquad m'_{01} \delta C'_{01} = m'_{02} \delta C'_{02} = m'_{03} \delta C'_{03} = \cdots$$

ist, erhalten wir aus 61_1)

$$64) \qquad \frac{\partial \Phi'_{10}}{\partial C'_{01}} \delta C'_{01} = \frac{\partial \Phi'_{20}}{\partial C'_{02}} \delta C'_{02} = \frac{\partial \Phi'_{30}}{\partial C'_{03}} \delta C'_{03} = \cdots,$$

d. h.

$$65) \qquad \Phi'_{10} = \Phi'_{20} = \Phi'_{30} = \cdots$$

Also: Für Lösungen einer Substanz in Lösungsmitteln, die mit Bezug auf diese Substanz einer Reihe angehören, sind die Potentialwerthe dieser Substanz alle einander gleich, sobald die Concentrationen der Lösungsmittel in den verschiedenen Lösungen im umgekehrten Verhältniss ihrer Molekulargewichte stehen.

Hat man drei Substanzen A, B, C und gehören A, B in eine Reihe zu C und B, C in eine zu A, so gehören A, C in eine Reihe zu B. Als Beispiel werden Essigsäure, Ameisensäure und Benzol aufgeführt, auf die später zurückzukommen ist.

Zusätzlich will ich noch einen Fall behandeln, der zwar nicht streng zu denen osmotischen Gleichgewichts gehört, der aber mit ihnen zusammenhängt. Es sei die Lösung eines Gases gegeben und über dieser Lösung das Gas selbst, eine Trennungsmembran zwischen beiden sei nicht vorhanden, aber das Lösungsmittel soll nicht verdampfen. Die Gleichgewichtsbedingung ist

$$66) \quad \Phi'_0 \delta M'_0 + \Phi'_1 \delta M'_1 + (\Phi_1) \delta (M_1) = 0, \quad \delta M'_0 + \delta M'_1 + \delta (M_1) = 0,$$

woraus sich, da $\delta M'_0 = 0$ ist, wie auch sonst ergiebt,

$$67) \qquad \Phi'_1 = (\Phi_1).$$

Nehmen wir jetzt an, dass die Potentialwerthe beide den für Gase geltenden Ausdruck finden, so haben wir

$$68) \qquad \bar{R} lg\, c'_1 - \varphi'_1 = \bar{R} lg\, (c'_1) - (\varphi_1)$$

und indem

69) $$\frac{1}{R}[\varphi_1' - (\varphi_1)] = -lg\,K$$

gesetzt und beachtet wird, dass $(c_1') = 1$ ist,

70) $$log\,c_1' = -log\,K.$$

Wir haben ferner für die Uebergangswärme r des Gases aus der Lösung in den Gasraum

$71_1)$ $$\frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta(V)} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta(V)d\vartheta}\left(\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_0'}dM_0' + \delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_1'}dM_1' + \delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial(M_1)}d(M_1)\right)$$

und weil $dM_0' = 0$ und $dM_1' = -d(M_1)$ ist,

$71_2)$ $$\frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta(V)} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta(V)d\vartheta}\left(\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial(M_1)} - \delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_1'}\right)d(M_1).$$

Hierin ist

$$M\Phi = M_0'\Phi_0' + M_1'\Phi_1' + (M_1)(\Phi_1),$$

also weil (Φ_1) einem homogen bleibenden Körper angehört,

$71_3)$ $$\begin{cases} \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta(V)} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{1}{\delta(V)d\vartheta}\delta\frac{\partial(M_1'\Phi_1')}{\partial M_1'}d(M_1) \\ \qquad = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{1}{\delta(V)d\vartheta}\delta\Phi_1'd(M_1) \\ \qquad = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{1}{\delta(V)d\vartheta}\frac{\overline{R}\vartheta}{m_1'}\frac{\delta c_1'}{c_1'}d(M_1). \end{cases}$$

Geschieht die Lösung isopiestisch, so haben wir hiernach

72) $$\frac{\partial log\,c_1'}{\partial\vartheta} = -\frac{J(r)(m_1)}{\overline{R}\vartheta^2} = +\frac{J\,r\,m_1'}{\overline{R}\vartheta^2}.$$

Das ist die van't Hoff'sche Formel für die Wärmetönung in Gaslösungen und wie wir noch sagen können, in verdünnten Lösungen (vergl. S. 75, ferner Bd. II, S. 563 und Bd. I, S. 228). Ausserdem wird

73) $$\frac{\partial log\,K}{\partial\vartheta} = +\frac{J(r)(m_1)}{\overline{R}\vartheta^2} = -\frac{J\,r\,m_1'}{\overline{R}\vartheta^2}.$$

Ist r als Function von ϑ bekannt, so folgen hieraus c_1' und K als Functionen dieser Grösse.

Dagegen haben wir, wenn die Lösung isothermisch geschieht,

74) $$\frac{\partial log\,c_1'}{\partial p} = \frac{(m_1)\delta(V)}{d(M_1)}\frac{1}{\overline{R}\vartheta}.$$

$\delta(V)$ war die Aenderung des ganzen Volumens des Gases durch den Uebergang. Daher bedeutet $\frac{\delta(V)}{d(M_1)}$ die Aenderung des specifischen

Volumens, und $m_1' \frac{\delta(V)}{d(M_1)}$ ist die Aenderung des Molekularvolumens $\mathfrak{v}$. Da nun für ein Gas

$$p\mathfrak{v} = \bar{R}\vartheta$$

ist, so folgt

75) $$\frac{\partial \log c_1'}{\partial p} = \frac{1}{p},$$

d. h.

76) $$c_1' = c'p,$$

wodurch das Henry'sche Gesetz seinen Ausdruck findet. Es beruht jedoch auf der Hypothese, dass man das Gas in der Lösung gleichfalls als Gas behandeln darf. Da hiernach $\log c_1' = \log c' + \log p$ ist und c' von p nicht abhängt, haben wir auch

$$\frac{d \log c'}{d\vartheta} = -\frac{J(r)(m_1)}{\bar{R}\vartheta^2} = -\frac{J(\mathfrak{r})}{R\vartheta^2}$$

oder

77) $$J(\mathfrak{r}) = -\frac{\bar{R}\vartheta^2}{c'}\frac{dc'}{d\vartheta}.$$

Herr Planck[1]) bringt zur Prüfung dieser Formel folgende Zahlen bei. Nach Neccari und Pagliani soll die Löslichkeit der Kohlensäure in Wasser bei 20° C. ($\vartheta = 293°$) in einer gewissen hier gleichgültigen Einheit sein 0,8928 und allgemeiner

$$c' = 0{,}8928 - 0{,}02483(\vartheta - 293).$$

Daraus folgt, indem $\frac{\bar{R}}{J}$ nahezu 2 ist, $\mathfrak{r} = 4700$ Grammcalorieen. Thomsen soll durch unmittelbare Messung der Absorptionswärme der Kohlensäure unter Atmosphärendruck ($\mathfrak{r}$) = 5880 Grammcalorieen gefunden haben. Die Abweichung gegen den theoretischen Werth soll (nach Nernst) in der Ungenauigkeit der Löslichkeitsmessung begründet sein.

Die Gleichung 72) bleibt ihrer Ableitung nach auch bestehen, wenn es sich nicht um ein Gas handelt, sondern um einen festen Körper, der in Lösung übergeht, vorausgesetzt, dass er sich so wenig löst, dass er innerhalb der Lösung nach van't Hoff als Gas behandelt werden darf. Van't Hoff wendet sie für eine wässerige Lösung von Bernsteinsäure an. Mit den beiden Werthen von c_1' bei 0° ($c_1' = 2{,}88$) und bei 8,5° ($c_1' = 4{,}22$) errechnet er hiernach ($\mathfrak{r}$) = — 6600 Grammcalorieen, welche hiernach bei der Ausfällung einer Grammmolekel Bernsteinsäure entstehen und nach aussen abgegeben werden. Nach Berthelot soll die Zahl thatsächlich 6700 betragen, was mit der errechneten sehr nahe übereinkommt.

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, S. 228.

85. Dissociation (Ionisirung) und Association.

Die Dissociation — ich werde der Einfachheit halber in der Regel nur von dieser sprechen, die Formeln finden Anwendung auch auf Association — kann an dieser Stelle nur zum Theil erledigt werden, wir werden ihr noch an sehr vielen Stellen dieses Buches begegnen. Gleichwohl handelt es sich um mühsame und nicht ganz einfache Rechnungen. Vieles ist auch noch recht unvollkommen und Zweifeln unterworfen. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes ist der nachfolgende Abschnitt mit breiter Grundlage bearbeitet.

Für Gase, ohne Rücksicht auf Lösungen, ist die Dissociation schon behandelt Bd. I, Abschn. 36. Wir sprechen daher von der Dissociation in Flüssigkeiten.

a) Selbstdissociation.

Es sei eine Flüssigkeit gegeben, deren Molekeln zum Theil noch unzersetzt, zum Theil in andere Molekelnarten umgewandelt sind. Wir haben dann eine Lösung, bestehend aus dieser Flüssigkeit und den Zersetzungs- und Verbindungsproducten derselben, z. B. Wasser H_2O mit Wasserstoff H, Hydroxyl HO, mit H_2, O, H_2O_2, O_2 u. s. f. Wir betrachten nur diese Lösung, und zwar für den einfachen aber vor Allem interessirenden Fall der Dissociation einer Molekel der Flüssigkeit in zwei Molekelnarten. (N_0) sei die ursprüngliche Gesammtmolekelnzahl der Flüssigkeit Zerfällt eine Molekel Flüssigkeit in n_1' Molekeln einer Art und n_2' Molekeln der anderen Art und sind in der Lösung insgesammt N_1' Molekeln der ersten und N_2' Molekeln der zweiten Art vorhanden, während die Flüssigkeit noch N_0' unzersetzte Molekeln aufweist, so wird offenbar, indem noch (M_0), M_0', M_1', M_2', m_0, m_1', m_2' die entsprechenden Massen und Molekulargewichte bedeuten,

$$1_1) \quad \begin{cases} N_1' = [(N_0) - N_0']\, n_1', & M_1' = [(M_0) - M_0']\, \dfrac{m_1' n_1'}{m_0'}, \\ N_2' = [(N_0) - N_0']\, n_2'; & M_2' = [(M_0) - M_0']\, \dfrac{m_2' n_2'}{m_0'}, \end{cases}$$

also weiter

$$1_2) \quad \frac{1}{2}\left(\frac{N_1'}{n_1'} + \frac{N_2'}{n_2'}\right) = (N_0) - N_0'$$

sein, und es folgt auch

$$2) \quad \frac{N_1'}{n_1'} = \frac{N_2'}{n_2'}.$$

Benutzen wir für die Potentialwerthe und Massen die entsprechenden früheren Bezeichnungen, so dass

$$3) \quad M\Phi = M_0'\Phi_0' + M_1'\Phi_1' + M_2'\Phi_2'$$

wird, so haben wir, wenn bei constantem Druck p und constanter Temperatur ϑ Gleichgewicht innerhalb der Lösung bestehen soll,

$$4_1) \qquad \Phi_0' \delta M_0' + \Phi_1' \delta M_1' + \Phi_2' \delta M_2' = 0,$$

oder

$$4_2) \qquad m_0' \Phi_0' \delta N_0' + m_1' \Phi_1' \delta N_1' + m_2' \Phi_2' \delta N_2' = 0,$$

wobei noch, weil jedes Molekulargewicht m_0' sich aus n_1' Molekulargewichten m_1' und n_2' Molekulargewichten m_2' zusammensetzt, sein muss

$$5) \qquad n_1' m_1' + n_2' m_2' = m_0'.$$

Andererseits haben wir

$$6) \qquad \delta M_0' + \delta M_1' + \delta M_2' = m_0' \delta N_0' + m_1' \delta N_1' + m_2' \delta N_2' = 0,$$

somit

$$7) \qquad m_1' (\Phi_1' - \Phi_0') \delta N_1' + m_2' (\Phi_2' - \Phi_0') \delta N_2' = 0,$$

oder zu Folge der Gleichung 2)

$$8_1) \qquad n_1' m_1' (\Phi_1' - \Phi_0') + n_2' m_2' (\Phi_2' - \Phi_0') = 0,$$

und wegen Gleichung 5)

$$8_2) \qquad n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2' = m_0' \Phi_0'.$$

In dieser Beziehung sind die Factoren der Φ absolute Constanten. Für die Concentrationen haben wir

$$9_1) \qquad c_0' = \frac{N_0'}{N_0' + N_1' + N_2'}, \quad c_1' = \frac{N_1'}{N_0' + N_1' + N_2'},$$
$$c_2' = \frac{N_2'}{N_0' + N_1' + N_2'}; \quad c_0' + c_1' + c_2' = 1$$

oder wegen 1) und 2)

$$9_2) \qquad \begin{cases} c_0' = \dfrac{N_0'}{N_0' + [(N_0) - N_0'](n_1' + n_2')} \\ c_1' = \dfrac{[(N_0) - N_0'] n_1'}{N_0' + [(N_0) - N_0'](n_1' + n_2')}, \\ c_2' = \dfrac{[(N_0) - N_0'] n_2'}{N_0' + [(N_0) - N_0'](n_1' + n_2')} \end{cases}$$

also weiter

$$10) \qquad \frac{c_1'}{n_1'} = \frac{c_2'}{n_2'},$$

woraus sich noch die Formeln ergeben

$$11) \qquad c_0' + \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1' = 1; \quad c_0' + \frac{n_1' + n_2'}{n_2'} c_2' = 1.$$

Das sind die Concentrationen auf Molekelnzahlen bezogen. Für die Concentrationen nach Massen haben wir

$$12) \quad \overline{C}_0' = \frac{M_0'}{M_0' + M_1' + M_2'} = \frac{M_0'}{(M_0)}, \quad \overline{C}_1' = \frac{M_1'}{M_0' + M_1' + M_2'} = \frac{M_1'}{(M_0)},$$
$$\overline{C}_2' = \frac{M_2'}{M_0' + M_1' + M_2'} = \frac{M_2'}{(M_0)},$$

somit zu Folge der Gleichungen unter 1), 2) und 5)

13) $$\frac{\overline{C}_1'}{n_1' m_1'} = \frac{\overline{C}_2'}{n_2' m_2'}$$

14) $$\overline{C}_0' + \frac{m_0'}{n_1' m_1'}\,\overline{C}_1' = 1, \quad \overline{C}_0' + \frac{m_0'}{n_2' m_2'}\,\overline{C}_2' = 1.$$

Unter allen Umständen sind immer je zwei Concentrationen durch die dritte Concentration bestimmt.

Bezeichnet man noch mit (m_0') das mittlere Molekulargewicht der Lösung, so muss sein

$$(M_0) = (N_0' + N_1' + N_2')(m_0') = N_0' m_0' + N_1' m_1' + N_2' m_2',$$

also

$15_1)$ $$(m_0') = \frac{N_0' m_0' + N_1' m_1' + N_2' m_2}{N_0' + N_1' + N_2'}$$

oder, da auch

$$(M_0) = m_0'(N_0)$$

ist,

$15_2)$ $$(m_0') = m_0' \frac{(N_0)}{N_0' + N_1' + N_2'}.$$

Es ist also

$16_1)$ $$\overline{C}_0' = \frac{M_0'}{(M_0)} = \frac{m_0' N_0'}{(m_0')(N_0' + N_1' + N_2')} = \frac{m_0'}{(m_0')} c_0' = \frac{N_0' + N_1' + N_2'}{(N_0)} c_0',$$

woraus sich dann die anderen C ergeben

$16_2)$ $$\overline{C}_1' = \frac{M_1'}{(M_0)} = \frac{m_1'}{m_0'} \frac{m_0'}{(m_0')} \frac{N_1'}{N_0' + N_1' + N_2'} = \frac{m_1'}{m_0'} \frac{m_0'}{(m_0')} c_1' = \frac{m_1'}{m_0'} \frac{N_0' + N_1' + N_2'}{(N_0)} c_1',$$

$16_3)$ $$\overline{C}_2' = \frac{M_2'}{(M_0)} = \frac{m_2'}{m_0'} \frac{m_0'}{(m_0')} \frac{N_2'}{N_0' + N_1' + N_2'} = \frac{m_2'}{m_0'} \frac{m_0'}{(m_0')} c_2' = \frac{m_2'}{m_0'} \frac{N_0' + N_1' + N_2'}{(N_0)} c_2'.$$

Da wir übrigens noch haben

$$(N_0) = \frac{1}{n_1'}(N_1' + n_1' N_0') = \frac{1}{n_2'}(N_2' + n_2' N_0'),$$

wird auch

17) $$\frac{(N_0)}{N_0' + N_1' + N_2'} = \frac{1}{n_1'}(c_1' + n_1' c_0') = \frac{1}{n_2'}(c_2' + n_2' c_0') = \frac{1 - c_0' + (n_1' + n_2') c_0'}{n_1' + n_2'},$$

somit

$18_1)$ $$\overline{C}_0' = \frac{n_1' + n_2'}{1 - c_0' + (n_1' + n_2') c_0'} c_0', \quad c_0' = \frac{1}{\overline{C}_0' + (1 - \overline{C}_0')(n_1' + n_2')} \overline{C}_0';$$

$$18_2) \qquad \overline{C}_1' = \frac{n_1' m_1'}{m_0'} \frac{1}{n_1' + [1 - (n_1' + n_2')] c_1'} c_1',$$

$$c_1' = \frac{n_1'}{\frac{n_1' m_1'}{m_0'} - [1 - (n_1' + n_2')] \overline{C}_1'} \overline{C}_1';$$

$$18_3) \qquad \overline{C}_2' = \frac{n_2' m_2'}{m_0'} \frac{1}{n_2' + [1 - (n_1' + n_2')] c_2'} c_2',$$

$$c_2' = \frac{n_2'}{\frac{n_2' m_2'}{m_0'} - [1 - (n_1' + n_2')] \overline{C}_2'} \overline{C}_2'.$$

Diese Beziehungen sind von grossem Nutzen, wenn es sich darum handelt, von Massenconcentrationen zu Concentration nach Molekelnzahlen und umgekehrt überzugehen.

Weitere Formeln beziehen sich auf Differentiationen. Wir haben

$$19_1) \quad \delta \overline{C}_1' = \frac{\partial \overline{C}_1'}{\partial \overline{C}_0'} \delta \overline{C}_0' = -\frac{n_1' m_1'}{m_0'} \delta \overline{C}_0'; \quad \delta \overline{C}_2' = \frac{\partial \overline{C}_2'}{\partial \overline{C}_0'} \delta \overline{C}_0' = -\frac{n_2' m_2'}{m_0'} \delta \overline{C}_0';$$

$$19_2) \quad \delta c_1' = \frac{\partial c_1'}{\partial c_0'} \delta c_0' = -\frac{n_1'}{n_1' + n_2'} \delta c_0'; \quad \delta c_2' = \frac{\partial c_2'}{\partial c_0'} \delta c_0' = -\frac{n_2'}{n_1' + n_2'} \delta c_0'.$$

Sodann

$$20) \quad \begin{cases} \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C}_1'} = \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C}_0'} \dfrac{\partial \overline{C}_0'}{\partial \overline{C}_1'} = -\dfrac{m_0'}{n_1' m_1'} \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C}_0'}, \\ \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial c_1'} = \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial c_0'} \dfrac{\partial c_0'}{\partial c_1'} = -\dfrac{n_1' + n_2'}{n_1'} \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial c_0'}; \\ \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C}_2'} = \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C}_0'} \dfrac{\partial \overline{C}_0'}{\partial \overline{C}_2'} = -\dfrac{m_0'}{n_2' m_2'} \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C}_0'}, \\ \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial c_2'} = \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial c_0'} \dfrac{\partial c_0'}{\partial c_2'} = -\dfrac{n_1' + n_2'}{n_2'} \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial c_0'}. \end{cases}$$

$$i = 0, 1, 2.$$

Bei der Anwendung der letzten Formeln ist Vorsicht geboten, da die Φ nicht explicite Functionen aller Concentrationen zu sein brauchen; es ist vorausgesetzt, dass, wenn eines der Potentiale von derjenigen Concentration, nach der gerade differenzirt werden soll, nicht explicite abhängt, diese Concentration in sie durch Umrechnung aus den anderen Concentrationen eingeführt wird. So hängt Φ_1' nach dem Planck'schen Ausdruck für die Potentialwerthe zwar von c_1', nicht aber von c_0' explicite ab. Soll nun die Formel $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial c_1'} = -\frac{n_1' + n_2'}{n_1'} \frac{\partial \Phi_1'}{\partial c_0'}$ einen Sinn haben, so muss c_1' durch c_0' ausgedrückt und in den Werth für Φ_1' eingeführt werden. Sonst hat man $\frac{\partial \Phi_1'}{\partial c_0'} = 0$ zu setzen.

Endlich ist noch Folgendes zu bemerken. Es kommen Fälle vor,

in denen es sich nicht bloss um die explicite Abhängigkeit der Potentialwerthe von den betreffenden Concentrationen handelt, sondern auch um die implicite. Bildet man von einem Potentialwerth die Differentialquotienten nach einer Concentration, so hat man also allgemein beide Arten von Abhängigkeit zu berücksichtigen. Differentialquotienten, berechnet nur für explicite Abhängigkeit, setzen wir in Klammern, solche, berechnet auch für implicite, bezeichnen wir nach Muster totaler Differentiationen. Demnach haben wir:

$$21)\quad \begin{cases} \dfrac{d\Phi_i'}{d\overline{C}_0'} = \left(\dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_0'}\right) + \dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_1'}\dfrac{\partial\overline{C}_1'}{\partial\overline{C}_0'} + \dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_2'}\dfrac{\partial\overline{C}_2'}{\partial\overline{C}_0'}, \\ \dfrac{d\Phi_i'}{d\overline{C}_1'} = \left(\dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_1'}\right) + \dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_2'}\dfrac{\partial\overline{C}_2'}{\partial\overline{C}_0'} + \dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_0'}\dfrac{\partial\overline{C}_0'}{\partial\overline{C}_1'}, \quad i = 0, 1, 2 \\ \dfrac{d\Phi_i'}{d\overline{C}_2'} = \left(\dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_2'}\right) + \dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_0'}\dfrac{\partial\overline{C}_1'}{\partial\overline{C}_2'} + \dfrac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C}_1'}\dfrac{\partial\overline{C}_1'}{\partial\overline{C}_2'}, \end{cases}$$

und entsprechend für die Concentrationen c' nach den Molekelnzahlen.

Wir gehen nun weiter in der Untersuchung des Verhaltens der Lösung. Die Gleichung 8_2) stellt die Gleichgewichtsbedingung gegenüber Dissociationen fest, wodurch etwa die Menge Dissociationsproducte zunehmen könnte. Gleichgewicht muss aber auch noch bestehen für die Lösung als solche, also in Bezug auf Concentrationsänderungen. Demnach ist, wenn von Massenconcentrationen ausgegangen wird:

$$22_1)\quad \begin{cases} \left(M_0'\dfrac{\partial\Phi_0'}{\partial\overline{C}_0'} + M_1'\dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial\overline{C}_0'} + M_2'\dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial\overline{C}_0'}\right)\delta\overline{C}_0' \\ + \left(M_0'\dfrac{\partial\Phi_0'}{\partial\overline{C}_1'} + M_1'\dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial\overline{C}_1'} + M_2'\dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial\overline{C}_1'}\right)\delta\overline{C}_1' \\ + \left(M_0'\dfrac{\partial\Phi_0'}{\partial\overline{C}_2'} + M_1'\dfrac{\partial\Phi_1'}{\partial\overline{C}_2'} + M_2'\dfrac{\partial\Phi_2'}{\partial\overline{C}_2'}\right)\delta\overline{C}_2' = 0. \end{cases}$$

Wenn nun die Concentrationsänderungen völlig willkürlich geschehen können, so müssen, damit sie nicht eintreten, die Factoren der δC jeder für sich Null sein. Das führt zu früheren Verhältnissen zurück und die Lösung würde keine äquivalenten Mengen der Zersetzungsproducte enthalten, sondern wie eine gewöhnliche Lösung zu behandeln sein. Es bestände dann auch nicht die Gleichung 8_2), weil die Gleichungen unter 1) und 2) als allgemeine Beziehungen entfielen. Bleiben wir aber bei solchen Verhältnissen stehen, wie sie durch Dissociation gegeben sind, so lassen sich $\delta\overline{C}_1'$ und $\delta\overline{C}_2'$ durch $\delta\overline{C}_0'$ gemäss den Gleichungen 19_1) ausdrücken und wir erhalten, indem wir zugleich die mit gleichen M multiplicirten Glieder zusammenfassen:

$$22_2)\quad \begin{cases} M_0'\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_1'}\frac{\partial \overline{C}_1'}{\partial \overline{C}_0'} + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_2'}\frac{\partial \overline{C}_2'}{\partial \overline{C}_0'}\right) \\ + M_1'\left(\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_0'} + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_1'}\frac{\partial \overline{C}_1'}{\partial \overline{C}_0'} + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_2'}\frac{\partial \overline{C}_2'}{\partial \overline{C}_0'}\right) \\ + M_2'\left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial \overline{C}_0'} + \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \overline{C}_1'}\frac{\partial \overline{C}_1'}{\partial \overline{C}_0'} + \frac{\partial \Phi_2'}{\partial \overline{C}_2'}\frac{\partial \overline{C}_2'}{\partial \overline{C}_0'}\right) = 0. \end{cases}$$

Nach der ersten unter den Gleichungen 21) sind aber die Factoren der M die totalen Differentialquotienten der betreffenden Φ nach $\overline{C}_0$, und da wir in ganz gleicher Weise auch $\delta \overline{C}_0'$, $\delta \overline{C}_2'$ durch $\delta \overline{C}_1'$ und $\delta \overline{C}_0'$, $\delta \overline{C}_1'$ durch $\delta \overline{C}_2'$ ausdrücken und die zwei weiteren Gleichungen unter 21) benutzen können, erhalten wir

$$22_3)\quad \begin{cases} M_0'\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C}_0'} + M_1'\frac{d\Phi_1'}{d\overline{C}_0'} + M_2'\frac{d\Phi_2'}{d\overline{C}_0'} = 0, \\ \overline{C}_0'\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C}_0'} + \overline{C}_1'\frac{d\Phi_1'}{d\overline{C}_0'} + \overline{C}_2'\frac{d\Phi_2'}{d\overline{C}_0'} = 0; \\ M_0'\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C}_1'} + M_1'\frac{d\Phi_1'}{d\overline{C}_1'} + M_2'\frac{d\Phi_2'}{d\overline{C}_1'} = 0, \\ \overline{C}_0'\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C}_1'} + \overline{C}_1'\frac{d\Phi_1'}{d\overline{C}_1'} + \overline{C}_2'\frac{d\Phi_2'}{d\overline{C}_1'} = 0; \\ M_0'\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C}_2'} + M_1'\frac{d\Phi_1'}{d\overline{C}_2'} + M_2'\frac{d\Phi_2'}{d\overline{C}_2'} = 0, \\ \overline{C}_0'\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C}_2'} + \overline{C}_1'\frac{d\Phi_1'}{d\overline{C}_2'} + \overline{C}_2'\frac{d\Phi_2'}{d\overline{C}_2'} = 0. \end{cases}$$

Genau dieselben Gleichungen gelten, wenn es sich um eine einfache ternäre Lösung handelt, ohne Bezugnahme auf Dissociation (Bd. II, S. 548). Sie sind also die Bedingungen für die Möglichkeit eines Lösungsgleichgewichtes, ganz so wie die Gleichung unter 8_2) die Bedingung für die Möglichkeit des Dissociationsgleichgewichtes darstellt. Bei Annahme der Planck'schen Potentialausdrücke werden die Gleichungen 22) identisch erfüllt, bedürfen sie also keiner weiteren Berücksichtigung und überhaupt müssen sie unter allen Umständen für beliebige Concentrationen erfüllt sein, so dass auch ihre Variationen Null sind, was von der Dissociationsbedingung 8_2) nicht gilt, die bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck immer nur für bestimmte Concentrationen besteht.

Beachtet man die Beziehungen 1_1) zwischen den M, so kann man die Gleichungen 22_1) auch schreiben

$$22_4) \qquad N_0' \frac{d}{d C_i'} (m_0' \Phi_0 - n_1' m_1' \Phi_1' - n_2' m_2' \Phi_2') + (N_0) \frac{d}{d C_i'} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2') = 0.$$

Für solche Lösungen, welche Dissociationsgleichgewicht unter allen Verhältnissen aufweisen, wäre der erste Theil Null und der zweite gäbe

$$\frac{d \Phi_0'}{d C_i'} = 0,$$

d. h. es wären die Potentialwerthe von den Concentrationen überhaupt unabhängig, was aber nicht vorkommt.

Wenn wir die Concentrationen in Molekelnzahlen messen und mit $\mathfrak{P}_0'$, $\mathfrak{P}_1'$, $\mathfrak{P}_2'$ die Molekularpotentiale bezeichnen, gehen die Gleichgewichtsbedingungen 8_2) und 22) in Folge der Beziehungen unter 18_1) über in

$$8_3) \qquad \mathfrak{P}_0' - n_1' \mathfrak{P}_1' - n_2' \mathfrak{P}_2' = 0,$$

$$22_5) \qquad c_0' \frac{d \mathfrak{P}_0'}{d c_i'} + c_1' \frac{d \mathfrak{P}_1'}{d c_i'} + c_2' \frac{d \mathfrak{P}_2'}{d c_i'} = 0, \quad i = 0, 1, 2.$$

Die Gleichung 8_3) besagt, dass das molekulare Potential der unzersetzten Flüssigkeit gleich ist der Summe der molekularen Potentiale der beiden Bestandtheile einer ihrer Molekeln, so dass das molekulare Potential wie das Molekulargewicht als eine additive Eigenschaft der molekularen Potentiale der chemischen Componenten erscheint.

Wir betrachten das Problem noch von einem anderen Gesichtspunkt. Indem wir annehmen, dass die Dissociationsproducte in der Lösung sich wie Gase verhalten, setzen wir ihre Potentiale gemäss den Entwickelungen in Abschnitt 83) an, wobei wir von der Formel 31) daselbst Gebrauch machen. Da p und ϑ nicht variiren sollen, bekommen wir

$$23) \quad \delta (M_0' \Phi_0') + \vartheta (\overline{R} \log c_1' - \varphi_1') \delta N_1' + \vartheta (\overline{R} \log c_2' - \varphi_2') \delta N_2' + \overline{R} \vartheta \left(N_1' \frac{\delta c_1'}{c_1'} + N_2' \frac{\delta c_2'}{c_2'} \right) = 0.$$

Sehen wir nun Φ_0' als abhängig, ausser von p und ϑ, nur noch von c_0' an, so wird

$$\delta (M_0' \Phi_0') = m_0' \Phi_0' \delta N_0' + m_0' N_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial c_0'} \delta c_0'$$

sein und die Glieder, welche von den Variationen der Concentrationen abhängen, sind

$$\overline{R} \vartheta \left(N_1' \frac{\delta c_1'}{c_1'} + N_2' \frac{\delta c_2'}{c_2'} + N_0' m_0' \frac{c_0'}{\overline{R} \vartheta} \frac{\partial \Phi_0'}{\partial c_0'} \frac{\delta c_0'}{c_0'} \right).$$

Es ist aber

$$\frac{\delta c_1'}{c_1'} = \frac{\delta c_2'}{c_2'}, \quad \frac{\delta c_0'}{c_0'} = -\frac{\delta c_1' + \delta c_2'}{1 - c_1' - c_2'} = -\frac{\frac{n_1' + n_2'}{n_1'}\delta c_1'}{1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'},$$

also geben jene Glieder

$$\overline{R}\vartheta\left(\frac{N_1' + N_2'}{c_1'} - N_0' m_0' \frac{c_0'}{\overline{R}\vartheta}\frac{\partial \Phi_0'}{\partial c_0'} \frac{\frac{n_1' + n_2'}{n_1'}}{1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'}\right)\delta c_1'.$$

Ich setze jetzt

$$m_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial c_0'} = \frac{\overline{R}\vartheta}{c_0'} + x,$$

wo also x noch unbekannt ist. So erhalte ich für jene Glieder, ohne die Grösse x

$$\overline{R}\vartheta\left[(N_1' + N_2')\left(1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'\right) - N_0' \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'\right] \frac{\delta c_1'}{c_1'\left(1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'\right)},$$

aber hier ist der erste Factor

$$N_1' + N_2' - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1' (N_1' + N_2' + N_0') = N_1' + N_2' - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} N_1' = 0,$$

wegen der Beziehung unter 2). Soll also die Variation des Gesammtpotentials von der der Concentrationen unabhängig und nur von den Massenumsetzungen beeinflusst sein, wie in der ersten Darstellung, so muss $x = 0$ angenommen werden. Oder, es muss das Potential Φ_0 genau dieselbe Function von $\overline{C}_0$ sein, wie die Potentiale Φ_1', Φ_2' es von $\overline{C}_1'$ bezw. $\overline{C}_2'$ sind. Planck macht bekanntlich diese Annahme von vornherein. Aber da Φ_0' das Potential einer Substanz sein kann, die sich in ihrer Beschaffenheit durchaus von einem Gase unterscheidet, scheint mir diese Annahme ohne weiteres nicht plausibel. Sie ergiebt sich für Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten, wenn man die Gleichgewichtsbedingungen nur an Massenumsetzungen knüpft, von etwaigen Beschaffenheitsänderungen durch Concentrationsänderungen aber absieht.

Dann aber hat man, indem also

$$m_0' \Phi_0' = \vartheta (\overline{R} \log c_0' - \varphi_0')$$

gesetzt wird

$$24_1) \qquad (\overline{R} \log c_0' - \varphi_0')\, \delta N_0' + (\overline{R} \log c_1' - \varphi_1')\, \delta N_1' + (\overline{R} \log c_2' - \varphi_2')\, \delta N_2' = 0,$$

und wegen $n_1' \delta N_0' = -\delta N_1'$, $n_2' \delta N_0' = -\delta N_2'$ [vergl. Gleichungen 1_1)]

$$24_2) \qquad \left[\overline{R} \log c_0' - \varphi_0' - n_1' (\overline{R} \log c_1' - \varphi_1') - n_2' (\overline{R} \log c_2' - \varphi_2')\right] \delta N_1' = 0,$$

was ergiebt

25) $$\overline{R}(\log c_0' - n_1' \log c_1' - n_2' \log c_2') = \varphi_0' - n_1' \varphi_1' - n_2' \varphi_2'.$$

Die Glieder auf der rechten Seite dieser Gleichung sind abhängig von Druck und Temperatur, dagegen nicht von den Concentrationen. Da die Concentrationen durch zwei Gleichungen schon verbunden sind, lehrt die letzte Gleichung sie in der Abhängigkeit von Druck und Temperatur überhaupt kennen. Setzt man zu bequemer Darstellung mit Planck

26) $$\frac{1}{\overline{R}}(\varphi_0' - n_1' \varphi_1' - n_2' \varphi_2') = -\log K,$$

so wird

27) $$\log (\overline{c_0})^{-1} (\overline{c_1'})^{n_1'} (\overline{c_2'})^{n_2'} = \log K, \qquad c_0'^{-1} c_1'^{n_1'} c_2'^{n_2'} = K.$$

Für $n_1' = n_2' = 1$, etwa wenn Wassermolekeln in Wasserstoff H und Hydroxyl HO zersetzt werden, ist $c_1' = c_2' = c'$, somit

28) $$(c_0')^{-1} (c')^2 = K = \frac{c'^2}{c_0'},$$

und für hinreichend verdünnte Lösungen, indem $c_0' = 1$ angesetzt wird,

29) $$c' = \sqrt{K}.$$

Wir untersuchen nun, wie sich das Gleichgewicht wieder herstellt, wenn zu der Lösung eine gewisse Menge des Lösungsmittels hinzugefügt wird. Drei Fälle sind zu unterscheiden: 1. Die hinzugefügte Menge bleibt selbst unzersetzt und stört auch nicht die Zersetzung des schon vorhandenen Lösungsmittels. Dieser Fall ist schon im voraufgehenden Abschnitt behandelt und erledigt. 2. Die hinzugefügte Menge zersetzt sich ganz in demselben Verhältniss wie die schon vorhandene es gethan hat, stört jedoch deren Zersetzung nicht. 3. Die hinzugefügte Menge zersetzt sich nicht nur selbst, sondern beeinflusst auch die Zersetzung der schon vorhandenen Menge. Der letzte Fall ist der praktisch wichtigste.

Wir beginnen aber mit dem zweiten. Eine Berührung von Lösungsmittel und Lösung finde nicht statt; es sei einfach eine gewisse Menge Lösungsmittel zur Lösung hinzugefügt, diese bleibe jedoch im übrigen frei. Die hinzugefügte Menge Flüssigkeit sei $d(M_0)$, wir haben dann

$$d M_0' + d M_1' + d M_2' = d(M_0).$$

Denken wir uns nun $d(M_0)$ so zerlegt wie (M_0), so wäre

30) $$\begin{cases} d M_1' = \dfrac{d(M_0)}{(M_0)} m_1' N_1', \quad d M_2' = \dfrac{d(M_0)}{(M_0)} m_2' N_2'; \\ d(M_0) - d M_0' = \dfrac{d(M_0)}{(M_0)} (m_1' N_1' + m_2' N_2') = \dfrac{m_0' d(M_0)}{(M_0)} \dfrac{N_1'}{n_1'} \end{cases}$$

also wegen der Gleichung 2)

31) $$\frac{d M_1'}{n_1' m_1'} = \frac{d M_2'}{n_2' m_2'} = \frac{d (M_0) - d M_0'}{m_0'}.$$

Variiren wir nun die Gleichung 8_2), die ja bestehen bleibt, weil die Lösung nicht mit dem Lösungsmittel in Berührung sein, sondern frei bleiben soll, und in der wir die Φ als Functionen der M auffassen, so ergiebt sich

32_1) $$\left(n_1' m_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} + n_2' m_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'} - m_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'}\right) d M_0'$$
$$+ \left(n_1' m_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_1'} + n_2' m_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_1'} - m_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_1'}\right) d M_1'$$
$$+ \left(n_1' m_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_2'} + n_2' m_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_2'} - m_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_2'}\right) d M_2' = 0,$$

und nach Einsetzung der Werthe für die $d M$:

32_2) $$n_1' m_1' \left(\frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} m_0' (N_0) + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_1'} m_1' N_1' + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_2'} m_2' N_2'\right)$$
$$+ n_2' m_2' \left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'} m_0' (N_0) + \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_1'} m_1' N_1' + \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_2'} m_2' N_2'\right)$$
$$- m_0' \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'} m_0' (N_0) + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_1'} m_1' N_1' + \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_2'} m_2' N_2'\right)$$
$$= m_0' \frac{N_1'}{n_1'} \left(n_1' m_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} + n_2' m_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'} - m_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'}\right).$$

Da nun

33) $$\frac{M_1'}{n_1' m_1'} = \frac{M_2'}{n_2' m_2'}, \quad \frac{M_0'}{m_0'} + \frac{M_1'}{n_1' m_1'} = \frac{M_0'}{m_0'} + \frac{M_2'}{n_2' m_2'} = \frac{(M_0)}{m_0'}$$

ist, so können wir alle Differentialquotienten in solche nach M_0' verwandeln, indem ist

34) $$\begin{cases} \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial M_1'} = \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial M_0'} \dfrac{\partial M_0'}{\partial M_1'} = - \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial M_0'} \dfrac{m_0'}{n_1' m_1'}, \\ \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial M_2'} = \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial M_0'} \dfrac{\partial M_0'}{\partial M_2'} = - \dfrac{\partial \Phi_i'}{\partial M_0'} \dfrac{m_0'}{n_2' m_2'}, \end{cases}$$

wo der Index i steht für 0, 1, 2. Man bekommt dann

35_1) $$\left[(M_0) - m_0' \left\{\frac{N_1'}{n_1'} + \frac{N_2'}{n_2'} + \frac{1}{2}\left(\frac{N_1'}{n_1'} + \frac{N_2'}{n_2'}\right)\right\}\right]$$
$$\left[n_1' m_1' \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} + n_2' m_2' \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'} - m_0' \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'}\right] = 0.$$

Der erste Factor giebt $m_0' \left[(N_0) - 3 \frac{N_1'}{n_1'}\right]$ oder $m_0' [3 N_0' - 2 (N_0)]$, somit:

$$35_2) \quad [3N_0' - 2(N_0)] \frac{\partial}{\partial M_0'} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2' - m_0' \Phi_0') = 0.$$

Es kann also unter diesen Umständen auch Gleichgewicht unabhängig von den Potentialwerthen bestehen, nämlich wenn

$$36) \quad N_0' = \frac{2}{3}(N_0); \text{ also } N_1' = \frac{1}{3}(N_0) n_1', \; N_2' = \frac{1}{3}(N_0) n_2'$$

ist, das heisst: Lösungen, bei denen gerade ein Drittel aller Molekeln der Flüssigkeit sich zersetzt finden, sind im Gleichgewicht und bleiben im Gleichgewicht, wenn man ihre Concentrationen in gleichem Maasse ändert, unabhängig von ihrer Beschaffenheit. Bezeichnen wir die durch Zersetzung einer Molekel entstehenden n_1' bezw. n_2' Molekel als Verbindungsmolekel, so können wir auch sagen: Lösungen, bei denen gerade so viele Molekeln des Lösungsmittels vorhanden sind als Verbindungsmolekeln, sind unter allen Umständen und unabhängig von ihrer Beschaffenheit im Gleichgewicht, und bleiben im Gleichgewicht, wenn durch etwaige Aenderung der Concentration das Verhältniss der Molekelnzahlen nicht geändert wird.

Ob dieser merkwürdige Satz bekannt ist, weiss ich nicht, der an zweiter Stelle gewählte Ausdruck macht ihn etwas plausibel; jeder unzersetzten Molekel hält eine Verbindungsmolekel das Gleichgewicht und hindert ihre weitere Zersetzung, wie auch Druck und Temperatur variiren mögen. Eine solche Lösung ist in Bezug auf Zersetzung gesättigt.

Die Concentrationen für diesen Fall sind

$$37) \quad c_0' = \frac{2}{n_1' + n_2' + 2}, \quad c_1' = \frac{n_1'}{n_1' + n_2' + 2}, \quad c_2' = \frac{n_2'}{n_1' + n_2' + 2},$$

also beispielsweise für $n_1' = n_2' = 1$ werden sie $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$. Der Satz gilt für beliebige Lösungen. Charakteristisch, aber verständlich ist dabei, dass alles nicht von den einzelnen Molekeln der Zersetzungsproducte abhängt, sondern von jedem Molekelnaggregat, wie es in der unzersetzten Molekel enthalten ist.

Ist die Gleichung 31) nicht erfüllt, so muss in 30) der zweite Factor gleich Null sein. Das führt zu der Beziehung

$$38) \quad \frac{\partial}{\partial M_0'} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2' - m_0' \Phi_0') = 0.$$

Diese ist identisch erfüllt, wenn die Gleichgewichtsbedingung 8_2) identisch bestehen sollte, sonst würde sie verlangen, dass die Potentialwerthe (auf Masseneinheit bezogen) von den Molekelnzahlen selbst unabhängig, also nur durch deren Verhältnisse

bestimmt sind, oder wenigstens dass das stattfindet bei der Differenz des Potentials einer unzersetzten Molekel gegen die Potentialsumme ihrer Zersetzungsproducte.

Nehmen wir jetzt den dritten Fall, so bleibt zwar die Gleichung 32_1) bestehen, aber die Beziehungen unter 30) und 31) zwischen den dM entgehen uns anscheinend. Wie dem aber auch sei, so ist doch soviel klar, dass, nachdem die hinzugefügte Flüssigkeit sich in der Lösung verbreitet und dort ihren Einfluss ausgeübt hat, sie dort nicht anders zersetzt sein kann, als die Flüssigkeit nun nach der Verdünnung es ist, sonst würden ja Inhomogenitäten vorhanden sein. Beziehen wir also alles auf den Zustand nach der Vermischung, so bleiben alle voraufgegangenen Betrachtungen ungeändert. Gleichwohl ist ein willkürliches Moment dabei, der Einfluss der Verdünnung auf die Zersetzung selbst. Es stehe die Zersetzung nach der Verdünnung im Verhältniss von $(1 + a) : 1$ zu der vor der Verdünnung, so haben wir statt der Gleichungen 30)

$$39) \quad \begin{cases} d M_1' = \dfrac{d(M_0)}{(M_0)} m_1' N_1' (1 + a), \quad d M_2' = \dfrac{d(M_0)}{(M_0)} m_2' N_2' (1 + a); \\ d M_0' = d(M_0) - \dfrac{m_0' d(M_0)}{(M_0)} \dfrac{N_1'}{n_1'} (1 + a). \end{cases}$$

Da hiernach allein die Grösse $d(M_0)$ den Factor $1 + a$ nicht hat, so muss die Gleichung 30_2) übergehen in

$$m_0' [3 N_0' - 2 (N_0)] \frac{\partial}{\partial M_0'} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2' - m_0' \Phi_0')$$

$$- (M_0) \frac{a}{1 + a} \frac{\partial}{\partial M_0'} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2' - m_0' \Phi_0') = 0$$

oder in

$$40) \quad \left(3 N_0' - \frac{2 + 3a}{1 + a} (N_0)\right) \frac{\partial}{\partial M_0} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2' - m_0' \Phi_0') = 0.$$

Der zweite Factor konnte sich selbstverständlich nicht ändern, der erste aber hat einen neuen Betrag erhalten. Soll wieder Gleichgewicht ohne Rücksicht auf Beschaffenheit der Lösung selbst bestehen, so muss sein

$$41) \quad N_0' = \frac{1}{3} \frac{2 + 3a}{1 + a} (N_0) = \frac{2}{3} (N_0) + \frac{a}{3(1 + a)} (N_0).$$

Während nun bei Lösungen, deren Zersetzungsgrad unter allen Umständen der nämliche ist, der an die Gleichung 36) geknüpfte Satz insofern mehr ideeller Art ist, als es sich nur um Lösungen ganz bestimmter Beschaffenheit handeln kann, die möglicherweise nicht einmal existiren, hat die Gleichung 41) für Lösungen, deren Zersetzungsgrad mit wachsender Verdünnung sich ändert, reale Bedeutung, denn solche Lösungen können auch unabhängig von ihrer Beschaffenheit mit

wachsender Verdünnung den in Bezug auf Zersetzung gesättigten Zustand erreichen, in welchem sie wiederum unabhängig von ihrer Beschaffenheit in Gleichgewicht sind und in Gleichgewicht bleiben. Doch hängt freilich thatsächlich a sowohl noch von der schon erreichten Verdünnung ab, als auch von Druck und Temperatur.

Für die Berechnung der Wärmetönung bei der Dissociation haben wir die schon oft benutzte Gleichung 54) auf S. 311 des zweiten Bandes anzuwenden. Wir sehen zunächst von erfolgter Verdünnung ab und nehmen nur an, dass innerhalb der Lösung eine Menge dM_0' des Lösungsmittels sich in zwei Bestandtheile dM_1', dM_2' spaltet. Dann ist

$$42) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta}$$
$$+ \frac{1}{\delta V'\,d\vartheta}\left[\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_0'}dM_0' + \delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_1'}dM_1' + \delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_2'}dM_2'\right]$$

auszuwerthen. Diese Gleichung geht in Folge der schon bekannten Beziehungen 1_1) zwischen den dM über in

$$43_1) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V'\,d\vartheta}$$
$$\left[\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_0'} - \frac{n_1'm_1'}{m_0'}\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_1'} - \frac{n_2'm_2'}{m_0'}\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_2'}\right]dM_0'.$$

Bei der Bildung der Differentialquotienten nach den M haben wir genau so zu verfahren, wie in dem Seite 40 behandelten Fall. Demnach wird

$$43_2) \quad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{dM_0'}{\delta V'\,d\vartheta}\Big[M_0'\delta\frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_0'} + M_1'\delta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_0'} + M_2'\delta\frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_0'}$$
$$+ \frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_0'}\delta M_0' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_0'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_0'}\delta M_2' + \delta\Phi_0'$$
$$- \frac{n_1'm_1'}{m_0'}\Big(M_0'\delta\frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_1'} + M_1'\delta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_1'} + M_2'\delta\frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_1'} + \frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_1'}\delta M_0'$$
$$+ \frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_1'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_1'}\delta M_2' + \delta\Phi_1'\Big) - \frac{n_2'm_2'}{m_0'}\Big(M_0'\delta\frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_2'} + M_1'\delta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_2'}$$
$$+ M_2'\delta\frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_2'} + \frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_2'}\delta M_0' + \frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_2'}\delta M_1' + \frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_2'}\delta M_2' + \delta\Phi_2'\Big)\Big],$$

worin wir auch alle M durch die betreffenden N ersetzen können. Die Rechnung werde ich des folgenden wegen etwas allgemeiner führen, als für diesen Fall unmittelbar erforderlich ist. Wir haben

$$44_1) \quad \frac{\partial\Phi_i'}{\partial M_0'} = \left(\frac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C_0'}}\right)\frac{\partial\overline{C_0'}}{\partial M_0'} + \left(\frac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C_1'}}\right)\frac{\partial\overline{C_1'}}{\partial M_0'} + \left(\frac{\partial\Phi_i'}{\partial\overline{C_2'}}\right)\frac{\partial\overline{C_2'}}{\partial M_0'}$$

$$= \left(\frac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C_0'}}\right) \frac{\partial \overline{C_0'}}{\partial M_0'} + \left(\frac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C_1'}}\right) \frac{\partial \overline{C_1'}}{\partial \overline{C_0'}} \frac{\partial \overline{C_0'}}{\partial M_0'} + \left(\frac{\partial \Phi_i'}{\partial \overline{C_2'}}\right) \frac{\partial \overline{C_2'}}{\partial \overline{C_0'}} \frac{\partial \overline{C_0'}}{\partial M_0'},$$

also zu Folge 21)

$$44_2) \qquad \frac{\partial \Phi_i'}{\partial M_0'} = \frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}} \frac{\partial \overline{C_0'}}{\partial M_0'} = \frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)} \frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}, \quad i = 0, 1, 2.$$

Die drei mit $\delta M_0'$, $\delta M_1'$, $\delta M_2'$ multiplicirten Glieder in der zweiten Zeile der Gleichung 43_2) geben hiernach

$$45_1) \qquad \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'} \delta M_0' + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} \delta M_1' + \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'} \delta M_2'$$

$$= \frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)} \left(\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C_0'}} \delta M_0' + \frac{d\Phi_1'}{d\overline{C_0'}} \delta M_1' + \frac{d\Phi_2'}{d\overline{C_0'}} \delta M_2'\right)$$

$$= \frac{1}{m_0'} \frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)} \frac{d}{d\overline{C_0'}} (m_0' \Phi_0' - n_1' m_1' \Phi_1' - n_2' m_2' \Phi_2') \delta M_0'$$

$$+ \frac{1}{m_0'} \frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)} \frac{d}{d\overline{C_0'}} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2') \delta (M_0),$$

woraus nach 22_4) folgt,

$$45_2) \qquad \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'} \delta M_0' + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} \delta M_1' + \frac{\partial M_2'}{\partial M_0'} \delta M_2'$$

$$= (1-\overline{C_0'}) \frac{d}{d\overline{C_0'}} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2') \left(\frac{\delta (M_0)}{(M_0)} - \frac{\delta M_0'}{M_0'}\right)$$

$$= \frac{(1-\overline{C_0'})}{M_0'} \frac{d}{d\overline{C_0'}} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2') (\overline{C_0'} \delta (M_0) - \delta M_0').$$

Es ist nun ferner nach 12) und 1_1)

$$46_1) \qquad \delta \overline{C_0'} = \frac{\partial \overline{C_0'}}{\partial M_0'} \delta M_0' + \frac{\partial \overline{C_0'}}{\partial M_1'} \delta M_1' + \frac{\partial \overline{C_0'}}{\partial M_2'} \delta M_2'$$

$$= \frac{1}{(M_0)} \left((1-\overline{C_0'}) \delta M_0' - \overline{C_0'} \delta M_1' - \overline{C_0'} \delta M_2'\right)$$

$$= \frac{1}{(M_0)} \left(1 - \overline{C_0} + \frac{n_1' m_1'}{m_0'} \overline{C_0'} + \frac{n_2' m_2'}{m_0'} C_0'\right) \delta M_0'$$

$$- \frac{\overline{C_0'}}{(M_0)} \left(\frac{n_1' m_1'}{m_0'} + \frac{n_2' m_2'}{m_0'}\right) \delta (M_0),$$

also zu Folge 5)

$$46_2) \qquad \delta \overline{C_0'} = \frac{1}{(M_0)} [\delta M_0' - \overline{C_0'} \delta (M_0)],$$

und damit auch

$$45_3) \qquad \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'} \delta M_0' + \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} \delta M_1' + \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'} \delta M_2'$$

$$= -(1-\overline{C_0'})\frac{d}{d\overline{C_0'}}(n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2')\frac{\delta\overline{C_0'}}{\overline{C_0'}}.$$

Ferner haben wir nach Gleichung 44_2)

$$47_1) \qquad \delta\frac{\partial\Phi_i'}{\partial M_0'} = -\frac{1}{(M_0)}\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\delta\overline{C_0'}$$
$$+\frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)}\delta\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}} - \frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)^2}\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\delta(M_0).$$

Den Werth von $\delta\overline{C_0'}$ kennen wir schon. Es ist dann weiter

$$47_2) \qquad \delta\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}} = \frac{\partial}{\partial M_0'}\left(\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\right)\delta M_0' + \frac{\partial}{\partial M_1'}\left(\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\right)\delta M_1'$$
$$+\frac{\partial}{\partial M_2'}\left(\frac{d\Phi_i'}{\partial\overline{C_0'}}\right)\delta M_2'.$$

Hierin ist nun genau entsprechend der Formel 44_2)

$$44_3) \qquad \frac{\partial}{\partial M_0'}\left(\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\right) = \frac{d^2\Phi_i'}{d\overline{C_0'}^2}\frac{\partial\overline{C_0'}}{\partial M_0'}, \quad \frac{\partial}{\partial M_1'}\left(\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\right) = \frac{d^2\Phi_i'}{d\overline{C_0'}^2}\frac{\partial\overline{C_0'}}{\partial M_1'},$$
$$\frac{\partial}{\partial M_2'}\left(\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\right) = \frac{d^2\Phi_i'}{d\overline{C_0'}^2}\frac{\partial\overline{C_0'}}{\partial M_2'},$$

so dass wir haben

$$47_3) \qquad \delta\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}} = \frac{d^2\Phi_i'}{d\overline{C_0'}^2}\delta\overline{C_0'}.$$

Hiernach bekommen wir

$$47_4) \qquad \delta\frac{\partial\Phi_i'}{\partial M_0'} = -\frac{1}{(M_0)}\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\delta\overline{C_0'} + \frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)}\frac{d^2\Phi_i'}{d\overline{C_0'}^2}\delta\overline{C_0'}$$
$$-\frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)}\frac{d\Phi_i'}{d\overline{C_0'}}\frac{\delta(M_0)}{(M_0)}.$$

Indem wir jetzt die Summe der drei ersten Glieder in der ersten Zeile der Gleichung 43_2) bilden, ergiebt sich wegen der ersten der Gleichungen 22)

$$48_1) \qquad M_0'\delta\frac{\partial\Phi_0'}{\partial M_0'} + M_1'\delta\frac{\partial\Phi_1'}{\partial M_0'} + M_2'\delta\frac{\partial\Phi_2'}{\partial M_0'}$$
$$= \frac{1-\overline{C_0'}}{(M_0)}\left(M_0'\frac{d^2\Phi_0'}{d\overline{C_0'}^2} + M_1'\frac{d^2\Phi_1'}{d\overline{C_0'}^2} + M_2'\frac{d^2\Phi_2'}{d\overline{C_0'}^2}\right)\delta\overline{C_0'}$$
$$= (1-\overline{C_0'})\left(\overline{C_0'}\frac{d^2\Phi_0'}{d\overline{C_0'}^2} + \overline{C_1'}\frac{d^2\Phi_1'}{d\overline{C_0'}^2} + \overline{C_2'}\frac{d^2\Phi_2'}{d\overline{C_0'}^2}\right)\delta\overline{C_0'},$$

und wenn man abermals die erste Gleichung unter 22) berücksichtigt

$$48_2) \qquad M_0' \delta \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'} + M_1' \delta \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} + M_2' \delta \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'}$$

$$= -(1-\overline{C_0'}) \left(\frac{d\Phi_0'}{d\overline{C_0'}} + \frac{d\Phi_1'}{d\overline{C_0'}} \frac{\partial \overline{C_1'}}{\partial \overline{C_0'}} + \frac{d\Phi_2'}{d\overline{C_0'}} \frac{\partial \overline{C_2'}}{\partial \overline{C_0'}} \right) \delta \overline{C_0'}$$

$$= -\frac{1-\overline{C_0'}}{m_0'} \frac{d}{d\overline{C_0'}} (m_0' \Phi_0' - n_1' m_1' \Phi_1' - n_2' m_2' \Phi_2') \, \delta \overline{C_0'}$$

was nach Gleichung 22_4) ergiebt

$$48_3) \qquad M_0' \delta \frac{\partial \Phi_0'}{\partial M_0'} + M_1' \delta \frac{\partial \Phi_1'}{\partial M_0'} + M_2' \delta \frac{\partial \Phi_2'}{\partial M_0'}$$

$$= (1-\overline{C_0'}) \frac{d}{d\overline{C_0'}} (n_1' m_1' \Phi_1' + n_2' m_2' \Phi_2') \frac{\delta \overline{C_0'}}{\overline{C_0'}}.$$

Beachtet man aber die Gleichung 45_3), so folgt, dass nunmehr alle sechs ersten Glieder in der ersten und zweiten Zeile der Gleichung 43_2) zusammen Null geben. Das gilt genau so von den entsprechenden Gliedern in den folgenden Zeilen. Es bleibt nur je das siebente Glied stehen und man erhält

$$49_1) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta}$$

$$+ \frac{1}{d\vartheta \delta V'} \left(\delta \Phi_0' - \frac{n_1' m_1'}{m_0'} \delta \Phi_1' - \frac{n_2' m_2'}{m_0'} \delta \Phi_2' \right) d M_0'.$$

Ich habe diese Gleichung in der allgemeinsten Form abgeleitet, sie kann für den uns gerade beschäftigenden Fall auch einfacher erwiesen werden. Da nämlich (M_0) constant ist, können wir in 43_2) alle M durch (M_0) dividiren, auch die unter Differentialen und Variationszeichen. Die Gleichung 43_2) geht dann in eine ähnlich gestaltete über, in der jedoch alle M durch die entsprechenden Concentrationen ersetzt sind. Nun giebt die Variation beispielsweise der ersten der Gleichungen 22_3), die, wie dort bemerkt, stets wie die Gleichung selbst Null geben muss,

$$50) \qquad \overline{C_0'} \delta \frac{d\Phi_0'}{d\overline{C_0'}} + \overline{C_1'} \delta \frac{d\Phi_1'}{d\overline{C_0'}} + \overline{C_2'} \delta \frac{d\Phi_2'}{d\overline{C_0'}}$$

$$+ \frac{d\Phi_0'}{d\overline{C_0'}} \delta \overline{C_0'} + \frac{d\Phi_1'}{d\overline{C_0'}} \delta \overline{C_1'} + \frac{d\Phi_2'}{d\overline{C_0'}} \delta \overline{C_2'} = 0.$$

Es fallen also in der Gleichung 43_2) je die sechs vorbezeichneten Glieder fort, wodurch diese Gleichung übergeht in die obige 49_1). Doch scheint mir die zuerst gegebene Ableitung strenger zu sein.

Es sind noch die Variationen der Φ zu bilden. Wir haben

$$\delta \Phi_i = \frac{\partial \Phi_i'}{\partial M_0'} \delta M_0' + \frac{\partial \Phi_i'}{\partial M_1'} \delta M_1' + \frac{\partial \Phi_i'}{\partial M_2'} \delta M_2'$$

und das giebt entsprechend 47_3)

$$50_1) \qquad \delta \Phi_i' = \frac{d \Phi_i'}{d \overline{C}_0'} \delta \overline{C}_0'$$

so dass wir haben

$$49_2) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{\delta V' d \vartheta} \left(m_0' \frac{d \Phi_0'}{d \overline{C}_0'} - n_1' m_1' \frac{d \Phi_1'}{d \overline{C}_0'} - n_2' m_2' \frac{d \Phi_2'}{d \overline{C}_0'} \right) \delta \overline{C}_0' \frac{d M_0'}{m_0'}.$$

Wenn nun in dem Planck'schen Potentialausdruck jedes der Φ explicite nur von einer Concentration abhängt, Φ_0' von $\overline{C}_0'$, Φ_1' von $\overline{C}_1'$, Φ_2' von $\overline{C}_2'$, so haben wir nach den Gleichungen unter 21)

$$51_1) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{\delta V' d \vartheta} \left[m_0' \left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} \right) - n_1' m_1' \left(\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_1'} \right) \frac{\partial \overline{C}_1'}{\partial \overline{C}_0'} - n_2' m_2' \left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial \overline{C}_2'} \right) \frac{\partial \overline{C}_2'}{\partial \overline{C}_0'} \right] \delta \overline{C}_0' \frac{d M_0'}{m_0'}$$

und gemäss 19_1)

$$51_2) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{\delta V' d \vartheta} \left[\left(\frac{\partial \Phi_0'}{\partial \overline{C}_0'} \right) + \left(\frac{n_1' m_1'}{m_0'} \right)^2 \left(\frac{\partial \Phi_1'}{\partial \overline{C}_1'} \right) + \left(\frac{n_2' m_2'}{m_0'} \right)^2 \left(\frac{\partial \Phi_2'}{\partial \overline{C}_2'} \right) \right] \delta \overline{C}_0' d M_0'.$$

Wir führen diesen Ausdruck über in einen anderen, in welchem statt der Massenconcentrationen C stehen die Concentrationen nach Molekelnzahlen, wobei wir uns der Umrechnungsformeln unter 18) bedienen könnten. Es ist aber einfacher zu bemerken, dass wir entsprechend der Gleichung 50_1) auch haben müssen:

$$50_2) \qquad \delta \Phi_i' = \frac{d \Phi_i'}{d c_0'} \delta c_0',$$

so dass auch wird

$$51_3) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{\delta V' d \vartheta} \left(\frac{d \mathfrak{P}_0'}{d c_0'} - n_1' \frac{d \mathfrak{P}_1'}{d c_0'} - n_2' \frac{d \mathfrak{P}_2'}{d c_0'} \right) \delta c_0' d N_0'$$

oder für den Fall, dass jedes der $\mathfrak{P}$ explicite nur von einem der c abhängt:

$$52) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{\delta V' d \vartheta} \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{P}_0'}{\partial c_0'} \right) - n_1' \left(\frac{\partial \mathfrak{P}_1'}{\partial c_1'} \right) \frac{\partial c_1'}{\partial c_0'} - n_2' \left(\frac{\partial \mathfrak{P}_2'}{\partial c_2'} \right) \frac{\partial c_2'}{\partial c_0'} \right] \delta c_0' d N_0',$$

was nach den Gleichungen unter 19_2) ergiebt:

$$53) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{\delta V' d \vartheta} \left[\left(\frac{\partial \mathfrak{P}_0'}{\partial c_0'} \right) + n_1' \frac{n_1'}{n_1' + n_2'} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}_1'}{\partial c_1'} \right) + n_2' \frac{n_2'}{n_1' + n_2'} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}_2'}{\partial c_2'} \right) \right] \delta c_0' d N_0'.$$

Die Planck'schen Potentialwerthe führen dann zu der Gleichung

$$54_1) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1}{c_0'} + n_1' \frac{n_1'}{n_1'+n_2'}\frac{1}{c_1'} + n_2' \frac{n_2}{n_1'+n_2'}\frac{1}{c_2'}\right)\delta c_0' d N_0'$$

und unter Benutzung der Gleichungen 11)

$$54_2) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\,\frac{1-c_0'+(n_1'+n_2')c_0'}{m_0'(1-c_0')}\,\frac{\delta c_0'}{c_0'}\,d M_0'.$$

Indem wir nunmehr die Berechnung auf wachsende Dissociation beziehen und $dM_1' + dM_2' = -dM_0' = d\overline{M}'$ setzen, ist

$$55_1) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\,\frac{1-c_0'+(n_1'+n_2')c_0'}{m_0'(1-c_0')}\,\frac{\delta c_0'}{c_0'}\,d\overline{M}'.$$

Wenn noch c_0' durch c_1' oder c_2' ausgedrückt wird, erhält man

$$55_2) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\,\frac{n_1'+n_2'}{n_1'}\,\frac{n_1'+[1-(n_1'+n_2')]c_1'}{m_0'\left(1-\frac{n_1'+n_2'}{n_1'}c_1'\right)}\,\frac{\delta c_1'}{c_1'}\,d\overline{M}'.$$

$$55_3) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\,\frac{n_1'+n_2'}{n_2'}\,\frac{n_2'+[1-(n_1'+n_2')]c_2'}{m_0'\left(1-\frac{n_1'+n_2'}{n_2'}c_2'\right)}\,\frac{\delta c_2'}{c_2'}\,d\overline{M}'.$$

Zuletzt ist noch

$$56_1) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\,\frac{(N_0)}{(N_0)-N_0'}\,\frac{\delta c_0'}{m_0' c_0'}\,d\overline{M}'.$$

Nach Gleichung 33) in Abschnitt 82 (S. 14) ist $\frac{(N_0)-N_0'}{(N_0)}$ der Activitätscoëfficient α der Flüssigkeit, also geht der letzte Ausdruck auch über in

$$56_2) \qquad \frac{J\delta\overline{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\,\frac{1}{\alpha}\,\frac{\delta c_0'}{m_0' c_0'}\,d\overline{M}'.$$

Und dieses ist von allen physikalisch vielleicht die interessanteste Darstellung. Wenn wir dem zweiten Gliede statt des negativen Zeichens ein positives verleihen, und $d\overline{M}'$ ersetzen durch dM_0', erhalten wir statt der Dissociationswärme die Verbindungswärme. In isopiestischen Vorgängen sind beide Wärmen unter sonst gleichen Umständen absolut gleich, dem Zeichen nach aber entgegengesetzt und beide umgekehrt proportional dem Activitätscoëfficienten, was eine ganz anschauliche Bedeutung hat.

Es finde die Dissociation bei constantem Druck statt, so wird, indem man $\frac{\delta Q}{dM'} = r'$ setzt,

$$57_1) \qquad \frac{J r' m_0'}{\bar{R}\vartheta^2} \frac{n_1'}{n_1' + n_2'} = \frac{n_1' + c_1'[1 - (n_1' + n_2')]}{c_1'\left(1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'\right)} \left(\frac{d c_1'}{d\vartheta}\right)_p.$$

Für hinreichend verdünnte Lösungen, für die c_1' sehr klein ist, ergiebt sich hieraus:

$$58) \qquad \left(\frac{d \log c_1'}{d\vartheta}\right)_p = \frac{J r' m_0'}{\bar{R}\vartheta^2} \frac{1}{n_1' + n_2'}.$$

Zerlegen sich die Molekeln nur in zwei Theile, so folgt, indem $c_1' = c_2' = c'$ ist:

$$59_1) \qquad 2\left(\frac{d \log c'}{d\vartheta}\right)_p = \frac{J r' m_0'}{\bar{R}\vartheta^2}.$$

Diese Formel, welche hier als Näherungsgleichung, für den Fall starker Verdünntheit, auftritt, wird anderweitig als solche abgeleitet. Es ist die van 't Hoff'sche Gleichung, die wir für einen anderen Fall schon kennen (S. 55). Die Gleichung 29) führt dann ausserdem zu der Beziehung:

$$60) \qquad \left(\frac{d \log K}{d\vartheta}\right)_p = \frac{J r' m_0'}{\bar{R}\vartheta^2}.$$

Die strengere Formel 57_1) giebt nach einigen Reductionen:

$$57_2) \quad \frac{d}{d\vartheta} log \left(\bar{c}_1'^{\,n_1'} \left(1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} \bar{c}_1'\right)^{-\frac{n_1'}{n_1' + n_2'}}\right) = \frac{J r' m_0'}{\bar{R}\vartheta^2} \frac{n_1'}{n_1' + n_2'}$$

oder

$$57_3) \qquad \frac{d}{d\vartheta} log \frac{c_1'^{n_1' + n_2'}}{1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'} = \frac{J r' m_0'}{\bar{R}\vartheta^2},$$

welche für $n_1' = n_2' = 1$ übergeht in

$$59_2) \quad \frac{d}{d\vartheta} log \frac{c_1'}{\sqrt{1 - 2 c_1'}} = \frac{J r' m_0'}{2\bar{R}\vartheta^2}, \qquad \frac{d}{d\vartheta} log \frac{c_1'^2}{1 - 2 c_1'} = \frac{J r' m_0'}{\bar{R}\vartheta^2}.$$

In einigen Fällen scheint r' umgekehrt proportional ϑ zu sein, so bei der Dissociation des Wassers; setzt man $m_0' r' = \frac{r_0'}{\vartheta}$, so wird

$$61_1) \qquad log \frac{c_1'^{n_1' + n_2'}}{1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'} = -\frac{1}{2} \frac{J r_0'}{\bar{R}\vartheta^2} + \text{Const.}$$

oder

$$61_2) \qquad c_1'^{n_1' + n_2'} \left(1 - \frac{n_1' + n_2'}{n_1'} c_1'\right)^{-1} = (\bar{A}_1)^{\nu} \; e^{-\frac{1}{2} \frac{J r_0'}{\bar{R}\vartheta^2}}$$

und für $n_1' = n_2'$ und kleines $c_1' = c_2' = c'$, indem der dann stattfindende Werth von $\bar{A}_1$ mit $\bar{A}_{1,2}$ bezeichnet wird:

62) $c' = \overline{A}_{1,2}\, e^{-\frac{1}{4}\frac{J r'_0}{\overline{R}\,\vartheta^2}} = \overline{A}_{1,2}\, e^{-\frac{1}{8}\frac{r'_0}{\vartheta^2}}$ $\left(\text{weil } \frac{J}{R} \text{ nahezu } \frac{1}{2} \text{ ist}\right)$,

wobei $\overline{A}_{1,2}$ der Werth von c' sein würde für $\vartheta = \infty$.

Nehmen wir c'_0 als zu bestimmende Grösse, so wäre

$$c_0'^{-1}\,(1 - c'_0)^{n'_1 + n'_2} = (\overline{A}_0)^2\, e^{-\int \frac{J r' m'_0}{\overline{R}\,\vartheta^2}\, d\vartheta}.$$

$\overline{A}_0$ ist selbstverständlich eine andere Constante als $\overline{A}_1$, nämlich bestimmt durch

$$(\overline{A}_1)^2 \left(\frac{n'_1 + n'_2}{n'_1}\right)^{(n'_1 + n'_2)} = (\overline{A}_0)^2.$$

Wenn man die Concentrationen statt nach Verhältnissen der Molekelnzahlen nach solchen der Massen feststellt, hat man sich der Formeln unter 18) zu bedienen. Diese ergeben zunächst:

$$[1 - c'_0 + (n'_1 + n'_2)\, c'_0]\, \frac{\delta\, c'_0}{c'_0} = (n'_1 + n'_2)\, \frac{\delta\, c'_0}{\overline{C}_0},$$

sodann ist noch

$$\frac{(n'_1 + n'_2)\, c'_0}{[1 - c'_0 + (n'_1 + n'_2)\, c'_0]^2}\, \frac{\delta\, c'_0}{c'_0} = \delta\, \overline{C}'_0,$$

$$1 - c'_0 = \frac{n'_1 + n'_2}{\overline{C}'_0 + (1 - \overline{C}'_0)\,(n'_1 + n'_2)}\,(1 - \overline{C}'_0),$$

so dass wir erhalten:

$$63_1) \qquad \frac{J\,\delta\,\overline{Q}}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta}$$

$$- \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\, \frac{n'_1 + n'_2}{(1 - \overline{C}'_0)\,[\overline{C}'_0 + (1 - \overline{C}'_0)\,(n'_1 + n'_2)]}\, \frac{\delta\,\overline{C}'_0}{\overline{C}'_0}\, d\,\overline{M}'.$$

Für $n'_1 = n'_2 = 1$ folgt aus dieser Gleichung

$$63_2) \quad \frac{J\,\delta\,\overline{Q}}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\, \frac{2}{(1 - \overline{C}'_0)\,(2 - \overline{C}'_0)}\, \frac{\delta\,\overline{C}'_0}{m'_0\,\overline{C}'_0}\, d\,M',$$

entsprechend der aus 55_1) folgenden Gleichung

$$63_3) \qquad \frac{J\,\delta\,\overline{Q}}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\, \frac{1 + c'_0}{1 - c'_0}\, \frac{\delta\, c'_0}{m'_0\, c'_0}\, d\,M',$$

und für verdünnte Lösungen

$$64_1) \qquad \frac{J\,\delta\,\overline{Q}}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\, \frac{2}{1 - \overline{C}'_0}\, \frac{\delta\, C'_0}{m'_0\,\overline{C}'_0}\, d\,M',$$

entsprechend

$$64_2) \qquad \frac{J\,\delta\,\overline{Q}}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{\overline{R}\,\vartheta}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\, \frac{2}{1 - c'_0}\, \frac{\delta\, c'_0}{m'_0\, c'_0}\, d\,M'.$$

Bei verdünnten Lösungen braucht man also zwischen den Concentrationen nicht zu unterscheiden.

In isopiestischen Vorgängen haben wir, um von der anscheinend einfachsten Formel 56_2) auszugehen, für die Dissociationswärmen

$$65) \qquad \frac{J\,d\,\overline{Q}}{d\,\overline{M}'} = -\frac{\overline{R}\vartheta^2}{m_0'\alpha}\frac{d\,c_0'}{d\,\vartheta}\frac{1}{c_0'}.$$

Da $d\,M'$ positiv gerechnet ist und $\overline{R}$ und α selbstverständlich positive Grössen darstellen, hängt das Zeichen des $d\,\overline{Q}$ ab von dem von $\frac{d\,c_0'}{d\,\vartheta}$. Wächst die Concentration des nicht zersetzten Theiles mit wachsender Temperatur, d. h. nimmt mit wachsender Temperatur die Dissociation ab, so ist $d\,\overline{Q}$ negativ, es muss dann bei der Dissociation Wärme entzogen werden, weil solche sich entwickelt. Nimmt die Dissociation zu mit wachsender Temperatur, so wird $\frac{d\,c_0'}{d\,\vartheta}$ negativ sein, es wird bei der Dissociation Wärme verzehrt und $d\,\overline{Q}$ ist positiv, es bedarf zur Deckung des Wärmeverlustes einer Wärmezufuhr. Das umgekehrte findet statt für die Verbindungswärme; es wird Wärme verzehrt, wenn die Bindung mit steigender Temperatur zunimmt, und es wird Wärme entwickelt, wenn diese Bindung mit steigender Temperatur abnimmt. Aendern sich weder Zersetzung noch Bindung mit der Temperatur, so ist in isopiestischen Vorgängen $d\,\overline{Q} = 0$, es bedarf weder einer Zufuhr noch einer Ableitung von Wärme bei der Dissociation oder Bindung. Soll dieses letztere allgemein stattfinden, so kann der Vorgang jedenfalls nicht isopiestisch verlaufen; der Druck wächst bei der Dissociation an, sofern sonst Wärme zu entziehen sein würde, er nimmt ab, wenn sonst Wärme zugeführt werden müsste. Bei isothermischen Vorgängen haben wir

$$66) \qquad d\,p = \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta\,V'}\frac{1}{m_0'\alpha}\frac{\delta\,c_0'}{c_0'}\,d\,\overline{M}' = \frac{\overline{R}\vartheta}{m_0'\alpha}\frac{1}{\frac{d\,V'}{d\,\overline{M}'}}\frac{d\,c_0'}{c_0'}.$$

$d\,\overline{M}'$ ist für steigende Dissociation positiv, ist auch $d\,V'$ positiv, d. h. bedingt steigende Dissociation ein Anwachsen des Volumens der Lösung, so verringert steigender Druck die Dissociation; giebt steigende Dissociation zur Abnahme des Volumens der Lösung Anlass, so vermehrt steigender Druck die Dissociation. Was die chemische Bindung anbetrifft, so wird sie mit steigendem Druck verstärkt, wenn das Volumen der Lösung mit wachsender Bindung abnimmt und geschwächt, wenn dieses Volumen mit wachsender Bindung zunimmt.

Was geschieht, wenn weder Zersetzung noch Bindung eine Volumenänderung der Lösung zur Folge haben, ist aus den Formeln nicht zu ersehen. Man wird geneigt sein anzunehmen, dass unter diesen Umständen

überhaupt kein Vorgang stattfindet oder dass der Vorgang nicht isothermisch sein kann.

Nun betrachten wir noch den Fall, dass eine Verdünnung vorgenommen wird durch Hinzufügung der Flüssigkeitsmenge $d(M_0)$ und nehmen zugleich sofort an, dass mit dieser Verdünnung auch eine Aenderung des Zersetzungsgrades verbunden ist. Wir haben alsdann

$$67_1)\quad \frac{J(\delta\overline{Q})}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\Big[\delta\frac{\partial(\overline{M\Phi})}{\partial M_0'}\Big(d(M_0) - \frac{d(M_0)}{(M_0)}m_0'\frac{N_1'}{n_1'}(1+a)\Big) + (1+a)\Big(m_1'N_1'\delta\frac{\partial(\overline{M\Phi})}{\partial M_1'} + m_2'N_2'\delta\frac{\partial(\overline{M\Phi})}{\partial M_2'}\Big)\frac{d(M_0)}{(M_0)} + \delta\frac{\partial(\overline{M\Phi})}{\partial(M_0)}d(M_0)\Big].$$

Für die Grösse $\overline{M\Phi}$ können wir in diesem Falle das Potential der Lösung und das einer Flüssigkeitsmenge (M_0), von der eine Menge $d(M_0)$ zu der Lösung hinzugefügt werden soll, ansetzen, also davon absehen, dass die Lösung eine freie sein soll. Denn thun wir das, so soll also sein

$$\overline{M\Phi} = M\Phi + (M_0)(\Phi_0),$$

und da (Φ_0) von (M_0) nicht abhängen kann und ebenso wenig von allen anderen M, und da ferner (Φ_0) auch nicht variiren kann, weil es sich um eine einfache Flüssigkeit handelt, so fällt bei der Differentiation das $(M_0)(\Phi_0)$ fort, als wenn es sich nur um eine freie Lösung handelt, und es kommt

$$67_2)\quad \frac{J(\delta\overline{Q})}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\Big[\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_0'}\Big(d(M_0) - \frac{d(M_0)}{(M_0)}m_0'\frac{N_1'}{n_1'}(1+a)\Big) + (1+a)\Big(m_1'N_1'\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_1'} + m_2'N_2'\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_2'}\Big)\frac{d(M_0)}{(M_0)}$$

oder

$$67_3)\quad \frac{J(\delta\overline{Q})}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1+a}{\delta V' d\vartheta}\Big[M_0'\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_0'} + M_1'\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_1'} + M_2'\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\partial M_2'} - \frac{a}{1+a}(M_0)\delta\frac{\partial(M\Phi)}{\delta M_0'}\Big]\frac{d(M_0)}{(M_0)}.$$

Diese Gleichung ist genau so zu reduciren wie die entsprechende Gleichung $43_1)$, und es kommen alle dabei abgeleiteten Formen unverändert zur Anwendung. Demnach erhalten wir

$$67_4)\quad \frac{J(\delta\overline{Q})}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1+a}{\delta V' d\vartheta}\Big[M_0'\delta\Phi_0' + M_1'\delta\Phi_1' + M_2'\delta\Phi_2' - \frac{a}{1+a}(M_0)\delta\Phi_0'\Big]\frac{d(M_0)}{(M_0)}.$$

Die drei ersten Glieder in der eckigen Klammer müssen aber Null geben, denn da allgemein

$$\delta\,(M_0'\,\Phi_0' + M_1'\,\Phi_1' + M_2'\,\Phi_2') = 0$$

und ausserdem für das Dissociationsgleichgewicht noch

$$\Phi_0'\,\delta\,M_0' + \Phi_1'\,\delta\,M_1' + \Phi_2'\,\delta\,M_2' = 0$$

ist, haben wir

$$M_0'\,\delta\,\Phi_0' + M_1'\,\delta\,\Phi_1' + M_2'\,\delta\,\Phi_2' = 0,$$

was auch mit den Bedingungen unter 22) übereinstimmt. Demnach bleibt

$$68_1) \qquad \frac{J(\delta\,\overline{Q})}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{a}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\,\delta\,\Phi_0'\,d\,(M_0)$$

oder nach Gleichung 50_1)

$$68_2) \qquad \frac{J(\delta\,\overline{Q})}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{a}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\,\frac{d\,\Phi_0'}{d\,\overline{C}_0'}\,\delta\,\overline{C}_0'\,d(M_0)$$

und mit den Concentrationen c gerechnet

$$68_3) \qquad \frac{J(\delta\,\overline{Q})}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{a}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\,\frac{1}{m_0'}\,\frac{d\,\mathfrak{P}_0'}{d\,c_0'}\,\delta\,c_0'\,d\,(M_0).$$

Bei Zugrundelegung des Planck'schen Potentialausdruckes giebt diese Gleichung

$$69_1) \qquad \frac{J(\delta\,\overline{Q})}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{a}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\,\frac{\overline{R}\,\vartheta}{m_0'}\,\frac{\delta\,c_0'}{c_0'}\,d\,(M_0)$$

und für Concentrationen nach Massen gemäss den Umrechnungsformeln unter 18)

$$69_2) \qquad \frac{J(\delta\,\overline{Q})}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} - \frac{a}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\,\frac{\overline{R}\,\vartheta}{m_0'}\,\frac{n_1' + n_2'}{\overline{C}_0' + (1 - \overline{C}_0')\,(n_1' + n_2')}\,\frac{\delta\,\overline{C}_0'}{\overline{C}_0'}\,d\,(M_0).$$

Es hängt nun alles von der Grösse a ab. Wir haben drei Fälle zu unterscheiden.

1. Wird die hinzugefügte Flüssigkeit gar nicht dissociirt, so dass sie lediglich die Lösung verdünnt, so muss sein $d\,M_1' = d\,M_2' = 0$, $d\,M_0' = d\,(M_0)$, somit nach den Gleichungen unter 39) muss $a = -1$ werden. Das ist algebraisch der kleinste Werth, den a zu erreichen vermag, wenn die Hinzufügung der Flüssigkeit nicht etwa gar zu Bindungen Anlass giebt. Alsdann bekommen wir in der Darstellung unter 69_1)

$$70) \qquad \frac{J(\delta\,\overline{Q})}{\vartheta\,\delta\,V'} = \frac{d\,p}{d\,\vartheta} + \frac{1}{\delta\,V'\,d\,\vartheta}\,\frac{\overline{R}\,\vartheta}{m_0'}\,\frac{\delta\,c_0'}{c_0'}\,d\,(M_0).$$

Das wäre also lediglich Verdünnungswärme. Für isopiestische Verdünnung wird

$$\frac{J(d\bar{Q})}{d(M_0)} = \frac{\bar{R}\vartheta^2}{m_0'}\frac{d c_0'}{d\vartheta}\frac{1}{c_0'}$$

und da in diesem Falle $d c_0'$ positiv sein muss wie $d(M_0)$, sofern es sich wirklich um Verdünnung handelt, wird $(d\bar{Q})$ positiv sein, wenn $d\vartheta$ positiv ist, und negativ, wenn das umgekehrte stattfindet; es muss Wärme zugeführt werden, wenn die Verdünnung unter Temperaturerhöhung vor sich gehen soll, und abgeleitet werden, wenn die Temperatur sinken soll.

2. Das zugeführte Quantum Flüssigkeit werde in demselben Maasse dissociirt wie die schon vorhandene Flüssigkeit. Die Vergleichung der Formeln 39) mit denen unter 30) ergiebt $a = 0$, also

$$71) \qquad \frac{J(\delta\bar{Q})}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta}.$$

In der That ändert sich die Natur der Lösung gar nicht, es handelt sich nur um eine Vermehrung der Lösung. Unter constantem Druck wird $(\delta\bar{Q}) = 0$. Die einfache Vermehrung der Lösung kann auch keinen Wärmevorgang bedingen.

3. Die zugeführte Flüssigkeit werde ganz dissociirt. Aus den Gleichungen 39) ergiebt sich, weil $d M_0' = 0$ sein soll:

$$72) \qquad (1+a)[(M_0) - M_0'] = (M_0),\ a = \frac{M_0'}{(M_0) - M_0'},$$

somit

$$73) \qquad \frac{J(\delta\bar{Q})}{\vartheta\,\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\frac{\bar{R}\vartheta}{m_0'}\frac{N_0'}{(N_0) - N_0'}\frac{\delta c_0'}{c_0'} d\bar{M}'.$$

Dieser Fall hat nur scheinbare Aehnlichkeit mit der früher behandelten vollständigen Dissociation, denn dort sollte die Dissociation unmittelbar innerhalb der Flüssigkeit vor sich gehen, wodurch sich alle Molekelnzahlen ändern müssen. Hier dagegen wird eine sich ganz dissociirende Flüssigkeit hinzugefügt, die Molekelnzahl der nicht dissociirten Flüssigkeit ändert sich nicht, die der Dissociationsproducte freilich wächst so an, wie im vorigen Falle. Die Verhältnisse würden also dem vorigen Falle entsprechen, wenn man nunmehr noch von der nicht zersetzten Flüssigkeit die Menge $d M'$ entfernte, d. h. man hätte gemäss 70) ohne Aenderung des Druckes die Wärmemenge

$$\frac{1}{d\vartheta}\frac{\bar{R}\vartheta^2}{m_0'}\frac{\delta c_0'}{c_0'} d M_0' = -\frac{1}{d\vartheta}\frac{\bar{R}\vartheta^2}{m_0'}\frac{\delta c_0'}{c_0'} d M'$$

hinzuzufügen, wodurch man in der That die frühere Formel 56_1) zurückerhält.

Zu bemerken ist noch, dass die Grösse a mit dem Activitätscoëfficienten zusammenhängen muss, für den letzten Fall ist

$$1 + a = \frac{1}{\alpha},\quad a = \frac{1-\alpha}{\alpha}.$$

Zwischen dem Werth $\frac{1-\alpha}{\alpha}$ und -1 liegen alle Werthe, die a überhaupt durchlaufen kann, wenn es sich um Dissociation handelt. Ausser diesen beiden Werthen kennen wir also noch den Werth 0. Noch ein weiterer Werth ergiebt sich im Falle der Sättigung an Dissociation, nach Gleichung 41) haben wir dann

$$a = \frac{3N_0' - 2(N_0)}{3[(N_0) - N_0']} \text{ oder } a = \frac{(N_0)}{3[(N_0) - N_0']} - 1 \text{ oder } a = \frac{1-3\alpha}{3\alpha}.$$

Andere Werthe des a ausser diesen vier kann man selbstverständlich beliebig bilden, aber Anzeichen für weitere physikalisch bedeutsame habe ich nicht gefunden.

b) Dissociation gelöster Substanzen.

Wir haben uns bis jetzt mit dem Fall beschäftigt, dass die Dissociationsproducte dem Lösungsmittel selbst angehören. Wir nehmen nun allgemein an, die Lösung bestehe aus einem Lösungsmittel und einer in ihm gelösten anderen Substanz, die zum Theil dissociirt sei. Wir haben es dann mit mindestens vier Bestandtheilen zu thun: dem Lösungsmittel, der gelösten Substanz und deren Dissociationsproducten. Den Index 0 beziehen wir wieder auf das Lösungsmittel, den 12 auf die gelöste unzersetzte Substanz, die Indices 1, 2, ... auf die etwaigen Zersetzungsproducte. Klammern kennzeichnen wieder den Zustand vor der Lösung oder Zersetzung.

Die Gleichungen unter 1), 2) und 5) sind zu ersetzen durch

$$74) \quad \left\{\begin{array}{l} N_1' = [(N_{12}') - N_{12}']\, n_1', \quad N_2' = [(N_{12}') - N_{12}']\, n_2', \ldots, \\ \qquad\qquad N_x' = [(N_{12}') - N_{12}']\, n_x'; \\ M_1' = [(M_{12}') - M_{12}']\, \frac{n_1' m_1'}{m_{12}'}, \quad M_2' = [(M_{12}') - M_{12}']\, \frac{n_2' m_2'}{m_{12}'}, \ldots, \\ \qquad\qquad M_x' = [(M_{12}') - M_{12}']\, \frac{n_x' m_x'}{m_{12}'}; \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \\ \frac{1}{x}\left(\frac{N_1'}{n_1'} + \frac{N_2'}{n_2'} + \cdots + \frac{N_x'}{n_x'}\right) = (N_{12}') - N_{12}', \end{array}\right.$$

$$75) \quad \frac{N_1'}{n_1'} = \frac{N_2'}{n_2'} = \cdots = \frac{N_x'}{n_x'} = \mu = (N_{12}') - N_{12}',$$

$$76) \quad n_1' m_1' + n_2' m_2' + \cdots + n_x' m_x' = m_{12}',$$

wobei selbst in Gleichung 75) μ eine der links stehenden Grössen ist. Die Gleichgewichtsbedingung innerhalb der Lösung gegen Dissociation wird

$$77) \quad \Phi_0' \delta M_0' + \Phi_{12}' \delta M_{12}' + \Phi_1' \delta M_1' + \Phi_2' \delta M_2' + \cdots + \Phi_x' \delta M_x' = 0.$$

Hieraus folgt entsprechend der Gleichung 7)

$$78_1) \quad m'_{12}(\Phi'_{12} - \Phi'_0)\,\delta N'_{12} + m'_1(\Phi'_1 - \Phi'_0)\,\delta N'_1 + m'_2(\Phi'_2 - \Phi'_0)\,\delta N'_2 + \cdots + m'_x(\Phi'_x - \Phi'_0)\,\delta N'_x = 0$$

und wegen der Gleichungen unter 75)

$$78_2) \quad m'_{12}(\Phi'_{12} - \Phi'_0)\,\delta N'_{12} + [n'_1 m'_1(\Phi'_1 - \Phi'_0) + n'_2 m'_2(\Phi'_2 - \Phi'_0) + \cdots + n'_x m'_x(\Phi'_x - \Phi'_0)]\,\delta\mu = 0.$$

Die dritte der Gleichungen unter 75) ergiebt aber

$$79_1) \quad \delta N'_{12} = -\delta\mu.$$

Also erhalten wir, auch wegen 76)

$$78_3) \quad m'_{12}\Phi'_{12} - (n'_1 m'_1 \Phi'_1 + n'_2 m'_2 \Phi'_2 + \cdots + n'_x m'_x \Phi'_x) = 0$$

oder

$$78_4) \quad \mathfrak{P}'_{12} - (n'_1 \mathfrak{P}'_1 + n'_2 \mathfrak{P}'_2 + \cdots + n'_x \mathfrak{P}'_x) = 0,$$

eine Gleichung, die genau der unter 8_2) bezw. 8_3) gegebenen entspricht, nur dass statt des dissociirbaren Lösungsmittels die dissociirbare gelöste Substanz vertreten ist. **Das Dissociationsgleichgewicht einer freien Lösung, deren Lösungsmittel nicht dissociirbar ist, zeigt sich also unabhängig vom Lösungsmittel und nur abhängig von der gelösten Substanz und deren Zersetzungsproducten.** Das gilt selbstverständlich nicht mehr, wenn osmotische Verhältnisse in Frage kommen, sondern eben nur für eine freie Lösung.

Wenn wir von der Planck'schen Form des Potentials ausgehen, haben wir als Gleichgewichtsbedingung

$$79_2) \quad (\bar{R}\log c'_0 - \varphi'_0)\,\delta N'_0 + (\bar{R}\log c'_{12} - \varphi'_{12})\,\delta N'_{12} + (\bar{R}\log c'_1 - \varphi'_1)\,\delta N'_1 + (\bar{R}\log c'_2 - \varphi'_2)\,\delta N'_2 + \cdots = 0,$$

also, wegen der uns schon bekannten Werthe der δN,

$$79_3) \quad (\bar{R}\log c'_0 - \varphi'_0)\,\delta N'_0 - [(\bar{R}\log c'_{12} - \varphi'_{12}) - n'_1(\bar{R}\log c'_1 - \varphi'_1) - n'_2(\bar{R}\log c'_2 - \varphi'_2) - \cdots]\,\delta\mu = 0,$$

und weil

$$80) \quad \delta N'_0 = -\frac{1}{m'_0}(m'_1\delta N'_1 + m'_2\delta N'_2 + \cdots + m'_x\delta N'_x + m'_{12}\delta N'_{12}) = -\frac{1}{m'_0}(n'_1 m'_1 + n'_2 m'_2 + \cdots + n'_x m'_x - m'_{12})\,\delta\mu = 0$$

ist,

$$79_4) \quad (\bar{R}\log c'_{12} - \varphi'_{12}) - n'_1(\bar{R}\log c'_1 - \varphi'_1) - n'_2(\bar{R}\log c'_2 - \varphi'_2) - \cdots = 0,$$

was der Gleichung 25) genau entspricht. Setzen wir wieder

$$81) \quad \frac{1}{\bar{R}}(\varphi'_{12} - n'_1\varphi'_1 - n'_2\varphi'_2 - \cdots - n'_x\varphi'_x) = -\log K,$$

so wird entsprechend der Gleichung 27)

$$82_1) \quad \log(c'^{-1}_{12}\, c'^{n'_1}_1\, c'^{n'_2}_2 \ldots c'^{n'_x}_x) = \log K$$

Für die Concentrationen haben wir ferner

83) $$c_0' + c_{12}' + c_1' + c_2' + \cdots + c_x' = 1.$$

84) $$\frac{c_1'}{n_1'} = \frac{c_2'}{n_2'} = \cdots = \frac{c_x'}{n_x'} = c'.$$

85_1)
$$\begin{cases} c_0' + c_{12}' + \dfrac{n_1' + n_2' + \cdots + n_x'}{n_1'} c_1' = 1, \\ c_0' + c_{12}' + \dfrac{n_1' + n_2' + \cdots + n_x'}{n_1'} c_2' = 1, \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ c_0' + c_{12}' + \dfrac{n_1' + n_2' + \cdots + n_x'}{n_x'} c_x' = 1. \end{cases}$$

Die letztere Gleichung giebt auch nach 84)

85_2) $$c_0' + c_{12}' + (n_1' + n_2' + \cdots + n_x')\, c' = 1.$$

In dieser letzteren Beziehung treten c_0' und c_{12}' mit der Grösse c' verbunden auf. Wir können jedoch noch eine Gleichung zwischen ihnen selbst ableiten, wodurch ihre Trennung ermöglicht wird, auch ohne dass von der Gleichgewichtsformel unter 82) Gebrauch gemacht wird. Bezeichnen wir nämlich mit m' das mittlere Molekulargewicht der Lösung im betreffenden Dissociationszustande der gelösten Substanz, so ist entsprechend der Gleichung 15_1)

86_1) $$m' = \frac{N_0' m_0' + N_{12}' m_{12}' + N_1' m_1' + N_2' m_2' + \cdots + N_x' m_x'}{N_0' + N_{12}' + N_1' + N_2' + \cdots + N_x'},$$

also nach der Definition der Concentrationen c auch

86_2) $$m' = m_0' c_0' + m_{12}' c_{12}' + m_1' c_1' + m_2' c_2' + \cdots + m_x' c_x',$$

und unter Benutzung der Formeln nach 85_1)

86_3) $$m' = m_0' c_0' + m_{12}' c_{12}' + \frac{n_1' m_1'}{n'} [1 - (c_0' + c_{12}')]$$

$$+ \frac{n_2' m_2'}{n'} [1 - (c_0' + c_{12}')] + \cdots + \frac{n_x' m_x'}{n'} [1 - (c_0' + c_{12}')],$$

woselbst

87) $$n' = n_1' + n_2' + \cdots + n_x'$$

gesetzt ist. Demnach erhalten wir nach Gleichung 71)

86_4) $$m' = \frac{m_{12}'}{n'} + c_0' \left(m_0' - \frac{m_{12}'}{n'}\right) + c_{12}' \left(m_{12}' - \frac{m_{12}'}{n'}\right).$$

Nennen wir andererseits das durchschnittliche Molekulargewicht der Lösung im undissociirten Zustande der gelösten Substanz (m'), so ist

88) $$(m') = \frac{N_0' m_0' + (N_{12}') m_{12}'}{N_0' + (N_{12}')} = m_0' (c_0') + m_{12}' (c_{12}'),$$

wenn wir die ursprünglichen Concentrationen nach Molekelnzahlen des

Lösungsmittels und der gelösten, nicht dissociirten Substanz mit (c_0'), (c_{12}') bezeichnen. Es ist aber die Masse M' der ganzen Lösung

89) $$M' = (m')\left[N_0' + (N_{12}')\right] \text{ und } M' = m'\,(N_0' + N_{12}' + N_1' + N_2' + \cdots + N_x'),$$

somit wird auch [entsprechend der Gleichung 15_2)]

90_1) $$m' = (m')\,\frac{N_0' + (N_{12}')}{N_0' + N_{12}' + N_1' + N_2' + \cdots + N_x'},$$

oder entsprechend den Gleichungen 17)

90_2) $$m' = (m')\left(c_0' + c_{12}' + \frac{c_1'}{n_1'}\right)$$

$$= (m')\left(c_0' + c_{12}' + \frac{c_2'}{n_2'}\right) = \cdots = (m')\left(c_0' + c_{12}' + \frac{c_x'}{n_x'}\right),$$

woraus nach 85_1) folgt:

90_3) $$m' = (m')\,(c_0' + c_{12}')\,\frac{n' - 1}{n'} + \frac{(m')}{n'}.$$

Die Vergleichung dieser Formel mit der unter 86_4) aufgestellten giebt

$$(m') + (m')\,(c_0' + c_{12}')\,(n' - 1) = m_{12}' + c_0'\,(n'\,m_0' - m_{12}') + c_{12}'\,(n'\,m_{12}' - m_{12}')$$

oder

91_1) $$c_0'\left[(m')\,(n' - 1) - n'\,m_0' + m_{12}'\right] + c_{12}'\left[(m')\,(n' - 1) - n'\,m_{12}' + m_{12}'\right] = m_{12}' - (m').$$

Setzen wir zur Abkürzung

92_1) $$\frac{(m') - m_0'}{(m') - m_{12}'} = \lambda,$$

so geht die obige Gleichung über in

91_2) $c_0'\,(n'\,\lambda - 1) + c_{12}'\,(n' - 1) = -1,\ 1 - c_0' - c_{12}' = -n'\,(\lambda\,c_0' + c_{12}')$,

was eben die gesuchte Beziehung zwischen den beiden Concentrationen ist. Das durch den Anfangszustand gegebene willkürliche Element ist darin die Grösse (m'), welche sich in λ findet, und zu Folge 88) haben wir, weil

$$(c_0') + (c_{12}') = 1 \text{ ist,}$$

92_2) $$\lambda = -\frac{(c_{12}')}{(c_0')} = -\frac{(c_{12}')}{1 - (c_{12}')} = -\frac{1 - (c_0')}{(c_0')}.$$

Hiernach giebt die Gleichung 85_2)

$$\lambda\,c_0' + c_{12}' + c' = 0,$$

also nach 85_1)

$$93_1)\quad c_0'(1-\lambda)+\frac{n'-1}{n_1'}c_1'=1,\quad c_0'(1-\lambda)+\frac{n'-1}{n_2'}c_2'=1,\cdots,$$
$$c_0'(1-\lambda)+\frac{n'-1}{n_x'}c_x'=1,$$

durch welche Gleichungen alle Concentrationen nach Molekelnzahlen durch die eine Concentration c_0' zu ermitteln sind, indem noch ist

$$94_1)\quad c_{12}'=\frac{1+c_0'(n'\lambda-1)}{1-n'}=\frac{1-c_0'[n'(1-\lambda)+1-n']}{1-n'}.$$

$$95_1)\qquad c'=\frac{c_0'(1-\lambda)-1}{1-n'}.$$

Die in allen Beziehungen für die Concentrationen auftretende, durch den Anfangszustand bestimmte Grösse $1-\lambda$ ist nach $92_2)$ gleich

$$1-\lambda=\frac{1}{(c_0')}=\frac{1}{1-(c_{12}')}.$$

Wir können also noch deutlicher schreiben

$$93_2)\quad \frac{c_0'}{(c_0')}+\frac{n'-1}{n_1'}c_1'=1,\quad \frac{c_0'}{(c_0')}+\frac{n'-1}{n_2'}c_2'=1,\cdots,$$
$$\frac{c_0'}{(c_0')}+\frac{n'-1}{n_x'}c_x'=1.$$

$$94_2)\quad c_{12}'=\frac{1-c_0'\left(\frac{n'}{(c_0')}+1-n'\right)}{1-n'}=\frac{n'c_0'[1-(c_0')]-(1-c_0')(c_0')}{(n'-1)(c_0')}.$$

$$95_2)\qquad c'=\frac{1-\frac{c_0'}{(c_0')}}{n'-1}=\frac{(c_0')-c_0'}{(n'-1)(c_0')}.$$

Die Grösse (c_0') ist durch die Massen Lösungsmittel und zu lösende Substanz, die man mischt, gegeben, und zwar ist

$$96)\qquad (c_0')=\frac{M_0'}{M_0'+\frac{m_0'}{m_{12}'}(M_{12}')}.$$

Die Gleichungen 93) bis 96) in Verbindung mit Gleichung 82) genügen, alle Concentrationen zu ermitteln.

Von Interesse ist noch die Verbindung der Concentrationen der Dissociationsproducte mit der Concentration der dissociirten Substanz. Die Gleichung $94_2)$ giebt

$$94_3)\qquad \frac{c_0'}{(c_0')}=\frac{1+(n'-1)c_{12}'}{1+(n'-1)(c_{12}')},$$

also folgt aus den Gleichungen $93_2)$ allgemein

$$93_3) \qquad c_i' = n_i' \frac{(c_{12}') - c_{12}'}{1 + (n' - 1)(c_{12}')}, \; i = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa.$$

Diese Darstellung ist sehr bequem, die Gleichgewichtsbedingung unter 82_1) in eine nach einer Variabeln, c_{12}' selbst, überzuführen. Man erhält

$$82_2) \qquad log \frac{\left[(c_{12}') - c_{12}'\right]^{n'}}{c_{12}'} = log \frac{\left[1 + (n' - 1)(c_{12}')\right]^{n'}}{n_1'^{n'_1} n_2'^{n'_2} \ldots n_\varkappa'^{n'_\varkappa}} - K.$$

Für den wichtigen Fall $n_1' = n_2' = 1$, $n_3' = \cdots = n_\varkappa' = 0$ folgt

$$\frac{\left[(c_{12}') - c_{12}'\right]^2}{c_{12}'} = \left[1 + (c_{12}')\right]^2 K.$$

Wenn man statt der Concentrationen nach Molekelnzahlen die nach Massen einführt, hat man

$$97) \qquad \overline{C}_0' + \overline{C}_{12}' + \overline{C}_1' + \overline{C}_2' + \cdots \overline{C}_\varkappa' = 1.$$

$$98) \qquad \frac{\overline{C}_1'}{n_1' m_1'} = \frac{\overline{C}_2'}{n_2' m_2'} = \cdots = \frac{\overline{C}_\varkappa'}{n_\varkappa' m_\varkappa'} = C'.$$

$$99_1) \; \overline{C}_0' + \overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_1' m_1'} \overline{C}_1' = 1, \; \overline{C}_0' + \overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_2' m_2'} \overline{C}_2' = 1, \ldots,$$

$$\overline{C}_0' + \overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_\varkappa' m_\varkappa'} \overline{C}_\varkappa' = 1.$$

$$99_2) \qquad \overline{C}_0' + \overline{C}_{12}' + m_{12}' \overline{C}' = 1.$$

Bleibt das Lösungsmittel ungeändert, so ist $\overline{C}_0'$ constant, im Gegensatz zu der entsprechenden Grösse c_0', welche selbst dann variiren kann, wenn nur die anderen Stoffe der Lösung eine Umwandlung erfahren. Da wir ferner haben

$$100_1) \quad \overline{C}_0' = \frac{M_0'}{M'} = \frac{m_0'}{m'} \frac{N_0'}{N_0' + N_{12}' + N_1' + N_2' + \cdots + N_\varkappa'} = \frac{m_0'}{m'} c_0'$$

so ergiebt sich gemäss Gleichung 86_4) und 94_2)

$$\overline{C}_0' = \frac{m_0' c_0'}{\frac{m_{12}'}{n'} + c_0' \left(m_0' - \frac{m_{12}'}{n'} + \frac{m_{12}'}{n'} \cdot \frac{n' \left[1 - (c_0')\right] + (c_0')}{(c_0')} \right) - \frac{m_{12}'}{n'}}.$$

$\overline{C}_0'$ ist also von c_0', wie es sein muss, unabhängig und man erhält auch

$$100_2) \; \overline{C}_0' = \frac{m_0'}{m_0' - \frac{m_{12}'}{n'} + \frac{m_{12}'}{n'} \frac{n' \left[1 - (c_0')\right] + (c_0')}{(c_0')}} = \frac{1}{1 + \frac{m_{12}'}{m_0'} \frac{1 - (c_0')}{(c_0')}}$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{m_{12}' (c_{12}')}{m_0' (c_0')}},$$

was übrigens der Gleichung 96) entspricht.

Für die anderen Grössen haben wir in gleicher Weise

$$101)\quad \overline{C}'_{12} = \frac{m'_{12}\,c'_{12}}{m'_0\,c'_0}\,\frac{1}{1+\dfrac{m'_{12}\,(c'_{12})}{m'_0\,(c'_0)}},\qquad \overline{C}'_1 = \frac{m'_1\,c'_1}{m'_0\,c'_0}\,\frac{1}{1+\dfrac{m'_{12}\,(c'_{12})}{m'_0\,(c'_0)}},\ \ldots$$

oder insgesammt, die übrigens selbstverständlichen Beziehungen,

$$102)\quad \overline{C}'_0 = \overline{C}'_0,\quad \overline{C}'_{12} = \frac{m'_{12}\,c'_{12}}{m'_0\,c'_0}\,\overline{C}'_0,\quad \overline{C}'_1 = \frac{m'_1\,c'_1}{m'_0\,c'_0}\,\overline{C}'_0,$$

$$\overline{C}'_2 = \frac{m'_2\,c'_2}{m'_0\,c'_0}\,\overline{C}'_0,\ \ldots,\quad \overline{C}'_\varkappa = \frac{m'_\varkappa\,c'_\varkappa}{m'_0\,c'_0}\,\overline{C}'_0.$$

Die vollständige Umrechnung geschieht nun mit Hülfe der Gleichungen unter 93) und 94), indem man c'_0 durch das jeweilige andere, im Zähler stehende c, ausdrückt; so bekommt man

$$103)\quad \overline{C}'_{12} = \frac{m'_{12}}{m'_0}\left(n'\,\frac{(c'_{12})}{(c'_0)}+1\right)\frac{c'_{12}}{1+(n'-1)\,c'_{12}}\,\overline{C}'_0,$$

$$\overline{C}'_1 = \frac{m'_1}{m'_0}\,\frac{1}{(c'_0)}\,\frac{c'_1}{1-\dfrac{n'-1}{n'_1}\,c'_1}\,\overline{C}'_0,\ \ldots,\quad \overline{C}'_\varkappa = \frac{m'_\varkappa}{m'_0}\,\frac{1}{(c'_0)}\,\frac{c'_\varkappa}{1-\dfrac{n'-1}{n_\varkappa}\,c'_\varkappa}\,\overline{C}'_0.$$

Die Umkehrung der Formeln giebt die Werthe der c durch die entsprechenden Werthe der C, nämlich

$$104)\quad c'_{12} = \frac{\dfrac{m'_0}{m'_{12}}\,\dfrac{1}{n'\,\dfrac{(c'_{12})}{(c'_0)}+1}\,\dfrac{\overline{C}'_{12}}{\overline{C}'_0}}{1-\dfrac{m'_0}{m'_{12}}\,\dfrac{n'-1}{n'\,\dfrac{(c'_{12})}{(c'_0)}+1}\,\dfrac{\overline{C}'_{12}}{\overline{C}'_0}},$$

$$c'_1 = \frac{\dfrac{m'_0}{m'_1}\,(c'_0)\,\dfrac{\overline{C}'_1}{\overline{C}'_0}}{1+\dfrac{m'_0}{m'_1}\,(c'_0)\,\dfrac{n'-1}{n'_1}\,\dfrac{\overline{C}'_1}{\overline{C}'_0}},\ \ldots,\quad c'_\varkappa = \frac{\dfrac{m'_0}{m'_\varkappa}\,(c'_0)\,\dfrac{\overline{C}'_\varkappa}{\overline{C}'_0}}{1+\dfrac{m'_0}{m'_\varkappa}\,(c'_0)\,\dfrac{n'-1}{n'_\varkappa}\,\dfrac{\overline{C}'_\varkappa}{\overline{C}'_0}}.$$

Uebrigens sind die Quotienten der $\overline{C}$ die im zweiten Bande als Concentrationen bezeichneten Grössen C, nämlich die Verhältnisse der betreffenden Massen zu der Masse des Lösungsmittels.

Da $\overline{C}'_0$ constant bleiben kann, während eines der anderen C beliebig variirt, können Beziehungen analog den unter 93_2) und 94_2) für die c gegebenen, wodurch jedes der C nur von $\overline{C}'_0$ abhängen würde, nicht vorhanden sein. Gleichwohl ist es nicht ohne Interesse, die Gleichungen für m', welche zu den Beziehungen zwischen den c geführt haben, auch für die Concentrationen nach Massen zu verfolgen.

Die Gleichung 86_1) für m' ergiebt

$$105_1) \qquad \frac{1}{m'} = \frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{\overline{C}_1'}{m_1'} + \frac{\overline{C}_2'}{m_2'} + \cdots + \frac{\overline{C}_x'}{m_x'},$$

also zufolge 99_1)

$$\frac{1}{m'} = \frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{n_1'}{m_{12}'}(1 - \overline{C}_0' - \overline{C}_{12}')$$

$$+ \frac{n_2'}{m_{12}'}(1 - \overline{C}_0' - \overline{C}_{12}') + \cdots + \frac{n_x'}{m_{12}'}(1 - \overline{C}_0' - \overline{C}_{12}')$$

oder

$$105_2) \qquad \frac{1}{m'} = \frac{n'}{m_{12}'} + \overline{C}_0'\left(\frac{1}{m_0'} - \frac{n'}{m_{12}'}\right) + \overline{C}_{12}'\left(\frac{1}{m_{12}'} - \frac{n'}{m_{12}'}\right)$$

als Gleichung für das Molekulargewicht der Lösung nach der Dissociation entsprechend 86_4).

Ebenso haben wir nach 88)

$$106) \qquad \frac{1}{(m')} = \frac{\frac{1}{m_0'}(M_0) + \frac{1}{m_{12}'}(M_{12}')}{(M_0) + (M_{12}')} = \frac{(\overline{C}_0')}{m_0'} + \frac{(\overline{C}_{12}')}{m_{12}'},$$

welche das Molekulargewicht der Lösung vor der Dissociation ergiebt, entsprechend 88).

Aus 90_1) aber können wir leicht ableiten

$$107) \frac{1}{m'} = \frac{1}{(m')} \frac{1}{\frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{\overline{C}_1'}{n_1' m_1'}} \left(\frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{\overline{C}_1'}{m_1'} + \frac{\overline{C}_2'}{m_2'} + \cdots + \frac{\overline{C}_x'}{m_x'}\right)$$

somit würde die Gleichung 105_1) ergeben

$$108) \qquad \frac{1}{(m')} = \frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{\overline{C}_1'}{n_1' m_1'} = \frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{\overline{C}_2'}{n_2' m_2'}$$

$$= \cdots = \frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{\overline{C}_x'}{n_x' m_x'}.$$

Ersetzen wir darin die $\overline{C}_1'$, $\overline{C}_2'$, ... durch die Werthe aus den Gleichungen 99_1), so kommt

$$\frac{1}{(m')} = \frac{\overline{C}_0'}{m_0'} + \frac{\overline{C}_{12}'}{m_{12}'} + \frac{1}{m_{12}'}(1 - \overline{C}_0' - \overline{C}_{12}'),$$

und das giebt

$$105_3) \qquad \frac{1}{(m')} - \frac{1}{m_{12}'} = \overline{C}_0'\left(\frac{1}{m_0'} - \frac{1}{m_{12}'}\right),$$

also wie es sein muss, nur eine Gleichung für $\overline{C}_0'$ — die übrigens mit der unter 100_2) gegebenen übereinstimmt —, nicht aber eine Beziehung zwischen $\overline{C}_0'$ und $\overline{C}_{12}'$.

Benutzen wir aber die Gleichungen unter 99_1), um $\overline{C}_0'$ zu eliminiren, so resultiren Gleichungen, welche alle $\overline{C}_1'$, $\overline{C}_2'$, ... durch $\overline{C}_{12}'$ auszudrücken gestatten, als wenn wir den unter 100_2) gegebenen Werth von $\overline{C}_0'$ unmittelbar in die Gleichungen 99_1) eingesetzt hätten. Diese Gleichungen würden übrigens, wenn man das Verhältniss der Masse in Lösung gegebener Substanz zu der Masse Lösungsmittel mit (C_{12}') bezeichnet, also

$$(C_{12}') = \frac{(M_{12}')}{M_0'} = \frac{m_{12}'(c_{12}')}{m_0'(c_0')}$$

setzt, lauten

99_3) $$\overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_1' m_1'}\,\overline{C}_1' = \frac{(C_{12}')}{1 + (C_{12}')},$$

$$\overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_2' m_2'}\,\overline{C}_2' = \frac{(C_{12}')}{1 + (C_{12}')}, \cdots, \quad \overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_x' m_x'}\,\overline{C}_x' = \frac{(C_{12}')}{1 + (C_{12}')}.$$

99_4) $$\overline{C}_{12}' + m_{12}'\,\overline{C}' = \frac{(C_{12}')}{1 + (C_{12}')},$$

oder auch

99_5) $$\overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_1' m_1'}\,\overline{C}_1' = \overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_2' m_2'}\,\overline{C}_2' = \cdots$$

$$= \overline{C}_{12}' + \frac{m_{12}'}{n_x' m_x'}\,\overline{C}_x' = (\overline{C}_{12}'),$$

99_6) $$\overline{C}_{12}' + m_{12}'\,C' = (\overline{C}_{12}'),$$

wohin die Gleichungen 99_1) auch unmittelbar führen, da eben, weil es sich um Massenconcentrationen handelt,

109) $$\overline{C}_0' = (C_0'), \quad 1 - \overline{C}_0' = (\overline{C}_{12}')$$

sein muss, und welche den mittleren Gleichungen unter 74) entsprechen.

Zuletzt bemerke ich noch, dass für die Differenz der Molekulargewichte der Lösung vor und nach der Dissociation nach 105_2) und 106) wie nach 109) und 99_2) ist

$$\frac{1}{m'} - \frac{1}{(m')} = \frac{n'}{m_{12}'} - \frac{n'}{m_{12}'}(\overline{C}_0' + \overline{C}_{12}') + \frac{\overline{C}_{12}' - (\overline{C}_{12}')}{m_{12}'}$$

$$= n'\,\overline{C}' + \frac{\overline{C}_{12}' - (\overline{C}_{12}')}{m_{12}'},$$

d. h. nach 99_6)

110) $$\frac{1}{m'} - \frac{1}{(m')} = (n' - 1)\,\overline{C}',$$

falls man die Concentrationen nach Massenverhältnissen rechnet.

Da n' mindestens gleich 2 ist, wird $\frac{1}{m'} > \frac{1}{(m')}$, also $m' < (m')$ sein, die Dissociation verringert das durchschnittliche Molekulargewicht, die Verringerung nimmt zu mit der Zersplitterung jeder der Molekeln

und mit der Zersplitterung der Molekeln überhaupt. Für $n' = 2$, wofür $n_1' = n_2' = 1$, die übrigen n' gleich Null sind, haben wir

111) $$\frac{1}{m'} - \frac{1}{(m')} = \overline{C}' = \frac{\overline{C}_1'}{m_1'} = \frac{\overline{C}_2'}{m_2'},$$

so dass die Molekelnzahlen der Dissociationsproducte selbst ein Maass für die Differenz der reciproken Werthe der betreffenden Molekulargewichte sind.

Die entsprechenden Ausdrücke 86_4) und 88) für Concentrationen nach Molekelnzahlen führen nach einigen Reductionen zur Gleichung

112_1) $$m' - (m') = m_0' [c_0' - (c_0')] \left(1 + \frac{m_{12}' (c_{12}')}{m_0' (c_0')}\right)$$
$$= m_0' \frac{c_0' - (c_0')}{(\overline{C}_0')} = - (n' - 1)\, c'\, m_0' \frac{(c_0')}{(\overline{C}_0')}.$$

Da $(c_0') \gtrless c_0'$ sein muss, ist für Dissociation, in Uebereinstimmung mit Formel 110), $m' < (m')$.

Wenn (N') die Molekelnzahl der Lösung vor der Dissociation, N' die nach der Dissociation ist, haben wir auch

112_2) $$m' - (m') = M_0' \frac{\frac{1}{N'} - \frac{1}{(N')}}{(\overline{C}_0')} = (M') \left(\frac{1}{N'} - \frac{1}{(N')}\right),$$

was übrigens nichts weiter als die Definitionsgleichung für $m' - (m')$ ist.

Insgesammt hatten wir zur Ermittelung der Concentrationen $\varkappa + 1$ Gleichungen. Da aber die Zahl der Concentrationen thatsächlich $\varkappa + 2$ beträgt, ist eine derselben willkürlich. Das ist eben darin begründet, dass in diesem Falle für das Dissociationsgleichgewicht das Lösungsmittel belanglos ist. Wenn jedoch das Lösungsmittel seinerseits die Dissociation beeinflusst, muss noch eine Bedingungsgleichung hinzukommen. Wir müssen dann das Gleichgewicht noch ferner untersuchen, indem wir die Lösung mit dem Lösungsmittel zusammen behandeln. Wir fügen also zu der Lösung die Menge $d(M_0)$ Lösungsmittel hinzu. Diese soll eine weitere Dissociation veranlassen, selbst aber nicht dissociirt werden. Wir nehmen erst an, dass die Dissociation der gelösten Substanz proportional der augenblicklichen Menge Lösungsmittel vor sich geht. Dann werden wir entsprechend den Beziehungen unter 39), aber mit Berücksichtigung, dass die Masse M_{12}' der unzersetzten gelösten Substanz abnehmen muss, wenn durch die Hinzufügung der Menge $d(M_0)$ Lösungsmittel eine weitere Zersetzung eintritt, annehmen

113_1) $$d M_1' = a' \frac{d(M_0)}{M_0'} m_1' N_1', \quad d M_2' = a' \frac{d(M_0)}{M_0'} m_2' N_2', \ldots$$

und da

$$d M_1' + d M_2' + \cdots + d M_\varkappa' + d M_{12}' = 0$$

sein muss, wird ferner

$$113_2)\quad d M'_{12} = - a' \frac{d(M_0)}{M'_0} (m'_1 N'_1 + m'_2 N'_2 + \cdots + m'_\varkappa N'_\varkappa)$$
$$= - a' \frac{d(M_0)}{M'_0} m'_{12} \mu,$$

a' ist ein Proportionalitätsfactor und μ nach Gl. 75) gleich $(N'_{12}) - N'_{12}$.

Bilden wir jetzt die Variation der Gleichgewichtsgleichung $78_3)$, so ergiebt sich, indem wir für den Moment die Potentialdifferenz

$$114)\quad m'_{12}\Phi'_{12} - (n'_1 m'_1 \Phi'_1 + n'_2 m'_2 \Phi'_2 + \cdots + n'_\varkappa m'_\varkappa \Phi'_\varkappa) = \psi'$$

ansetzen

$$115_1)\ \frac{\partial \psi'}{\partial M'_0} d M'_0 + \frac{\partial \psi'}{\partial M'_{12}} d M'_{12} + \frac{\partial \psi'}{\partial M'_1} d M'_1 + \frac{\partial \psi'}{\partial M'_2} d M'_2 + \cdots = 0,$$

also zu Folge der obigen Werthe der $d M'$ und weil $d M'_0 = d(M_0)$ ist

$$115_2)\ (M_0) \frac{\partial \psi'}{\partial M'_0} + a' \Big[m'_1 N'_1 \frac{\partial \psi'}{\partial M'_1} + m'_2 N'_2 \frac{\partial \psi'}{\partial M'_2} + \cdots + m'_\varkappa N'_\varkappa \frac{\partial \psi'}{\partial M'_\varkappa}$$
$$- (m'_1 N'_1 + m'_2 N'_2 + \cdots + m'_\varkappa N'_\varkappa) \frac{\partial \psi'}{\partial M'_{12}} \Big] = 0.$$

Aber es ist

$$116)\qquad \frac{\partial \psi'}{\partial M'_i} = \frac{1}{n'_i m'_i} \frac{\partial \psi'}{\partial \mu}, \quad \frac{\partial \psi'}{\partial M'_{12}} = - \frac{1}{m'_{12}} \frac{\partial \psi'}{c \mu},$$

also

$$115_3)\quad \frac{1}{a'} (M_0) \frac{\partial \psi'}{\partial M'_0} + \left(\frac{N'_1}{n'_1} + \frac{N'_2}{n'_2} + \cdots + \frac{N'_\varkappa}{n'_\varkappa} \right) \frac{\partial \psi'}{\partial \mu}$$
$$+ \frac{m'_1 N'_1 + m'_2 N'_2 + \cdots + m'_\varkappa N'_\varkappa}{m'_{12}} \frac{\partial \psi'}{\partial \mu} = 0,$$

und wegen der Gleichungen unter 74), 75) und 76)

$$115_4)\qquad (M_0) \frac{\partial \psi'}{\partial M'_0} + \mu (\varkappa + 1) a' \frac{\partial \psi'}{c \mu} = 0.$$

Am übersichtlichsten setzen wir $\mu = [(N'_{12}) - N'_{12}]$, so wird

$$115_5)\quad (M_0) \frac{\partial \psi'}{\partial M'_0} - (\varkappa + 1) [(N'_{12}) - N'_{12}] a' \frac{\partial \psi'}{\partial N'_{12}} = 0.$$

Für den Fall, dass die dissociirbare Substanz mit der des Lösungsmittels identisch ist, der Index 12 also zu ersetzen ist durch 0, führt die obige Gleichung zu der früheren $30_2)$ zurück, wenn $\varkappa = 2$ und $a' = 1$ angesetzt wird, was jener früheren Gleichung entspricht, und wodurch beide Gleichungen sich gegenseitig bewahrheiten.

Den Sinn der bisherigen Rechnung entnehmen wir dem Ansatz unter $113_2)$, welcher auch ergiebt

$$113_3)\qquad \frac{d[(M'_{12}) - M'_{12}]}{(M'_{12}) - M'_{12}} = a' \frac{d(M_0)}{(M_0)}.$$

Obwohl nun hierin $d(M_0)$ eine willkürliche Grösse ist, die mit

(M_0) in gar keiner Beziehung zu stehen braucht, wollen wir doch eine Integration ausführen, aus der sich dann ergiebt

$$117_1) \qquad (M'_{12}) - M'_{12} = A\,(M_0)^{a'}.$$

a' muss für Dissociation positiv sein, da für $(M_0) = 0$ das $(M'_{12}) = M_{12}$ sein soll. Für ein hinlänglich grosses (M_0), etwa (M_∞), nennen wir den Werth, den M'_{12} dann besitzt, ν'_{12}, und haben

$$118) \qquad A = \frac{(M'_{12}) - \nu'_{12}}{(M_\infty)^{a'}},$$

und darin kann unter Umständen auch $\nu'_{12} = 0$ sein, wenn nämlich für diese Verdünnung die Dissociation eine vollständige ist. Benutzen wir die Molekelnzahlen, so wäre entsprechend

$$117_2) \qquad (N'_{12}) - N'_{12} = \mu = B\,(N_0)^{a'}.$$

Indessen hat die obige Annahme das Unbequeme, dass sie für sich den Gang der Dissociation ohne Weiteres nicht erkennen lässt. Eine andere Annahme wäre die, dass man setzte

$$119_1) \qquad (M'_{12}) - M'_{12} = A'\,(1 - e^{-b\,(M_0)}).$$

Für $(M_0) = 0$ giebt diese Gleichung wieder $M'_{12} = (M'_{12})$, für $(M_0) = (M_\infty)$ kann $M'_{12} = 0$ werden, wenn man $A'\,(1 - e^{-b\,(M_\infty)}) = (M'_{12})$ ansetzt, also schreibt

$$119_2) \qquad (M'_{12}) - M'_{12} = \frac{(M'_{12})}{1 - e^{-b\,(M_\infty)}}\,(1 - e^{-b\,(M_0)}).$$

Diese Annahme dürfte der Erfahrung besser entsprechen als die erste. Wir wollen auch sie weiter verfolgen. Gehen wir zu den Differentialen über, so wäre also

$$120) \qquad d\,M'_{12} = -\,A'\,b\,e^{-b\,(M_0)}\,d\,(M_0)$$

und dementsprechend

$$121) \qquad d\,M'_1 = +\,\frac{n'_1\,m'_1}{m'_{12}}\,A'\,b\,e^{-b\,(M_0)}\,d\,(M_0),$$

$$d\,M'_2 = +\,\frac{n'_2\,m'_2}{m'_{12}}\,A'\,b\,e^{-b\,(M_0)}\,d\,(M_0),$$

u. s. f.

Die Gleichung $115_1)$ geht hiernach über in

$$122_1) \qquad \frac{\partial\,\psi'}{\partial\,M'_0}\,e^{b\,(M_0)} - A'\,b\left(\frac{\partial\,\psi'}{\partial\,M'_{12}} - \frac{n'_1\,m'_1}{m'_{12}}\,\frac{\partial\,\psi'}{\partial\,M'_1} - \frac{n'_2\,m'_2}{m'_{12}}\,\frac{\partial\,\psi'}{\partial\,M'_2} - \cdots\right) = 0,$$

also in

$$122_2) \qquad \frac{\partial\,\psi'}{\partial\,M'_0}\,e^{b\,(M_0)} + A'\,b\,\frac{\varkappa + 1}{m'_{12}}\,\frac{\partial\,\psi'}{\partial\,\mu} = 0,$$

oder in

$$122_3) \qquad \frac{\partial \psi'}{\partial N_0'} e^{b(M_0)} - A' b (\varkappa + 1) \frac{m_0'}{m_{12}'} \frac{\partial \psi'}{\partial N_{12}'} = 0,$$

welche also an Stelle der Gleichung 115_5) treten würde.

Ob wir aber die eine oder die andere Annahme machen, so bezieht dieses alles sich doch nur auf den Gang der Dissociation; um die Gleichungen wirklich benutzen zu können, müssen wir auch noch wissen, wie die Menge des Lösungsmittels die Potentialwerthe der gelösten Substanz und ihrer Zersetzungsproducte beeinflusst.

Die einfachste und bequemste Annahme wäre die, dass eine solche Beeinflussung überhaupt nicht stattfindet. Dann führen beide Annahmen zu der gleichen Beziehung

$$123) \qquad \frac{\partial \psi'}{\partial N_{12}'} = 0,$$

welche bestehen muss, wenn nach geschehener Verdünnung Gleichgewicht eingetreten sein soll. Bezeichnen wir mit $\left(\frac{\partial \psi'}{\partial N_{12}'}\right)$ den Werth dieser Grösse, sofern ψ' explicite von N_{12}' abhängt, so haben wir, da ausserdem alle Concentrationen von N_{12}' abhängen

$$124_1) \left(\frac{\partial \psi'}{\partial N_{12}'}\right) + \frac{\partial \psi'}{\partial c_0'} \frac{\partial c_0'}{\partial c_{12}'} + \frac{\partial \psi'}{\partial c_{12}'} + \frac{\partial \psi'}{\partial c_1'} \frac{\partial c_1'}{\partial c_{12}'} + \frac{\partial \psi'}{\partial c_2'} \frac{\partial c_2'}{\partial c_{12}'} + \cdots = 0.$$

Ich setze jetzt hypothetisch in der Planck'schen Darstellung

$$125) \quad m_{12}' \Phi_{12}' = \vartheta (\bar{R} log\, c_{12}' - \varphi_{12}'), \quad m_1' \Phi_1' = \vartheta (\bar{R} log\, c_1' - \varphi_1'),$$
$$m_2' \Phi_2' = \vartheta (\bar{R} log\, c_2' - \varphi_2'), \ldots,$$

so folgt aus der obigen Beziehung, da weder N_{12}' noch c_0' vorkommen,

$$124_2) \; n_1' \frac{1}{c_1'} \frac{\partial c_1'}{\partial c_{12}'} + n_2' \frac{1}{c_2'} \frac{\partial c_2'}{\partial c_{12}'} + \cdots + n_x' \frac{1}{c_x'} \frac{\partial c_x'}{\partial c_{12}'} - \frac{1}{c_{12}'} = 0.$$

Die Reihe der positiven Glieder giebt nach den oft benutzten Gleichungen erst

$$\frac{1}{c'} \frac{\partial (1 - c_0' - c_{12}')}{\partial c_{12}'}, \text{ sodann } - \frac{1}{c'} \frac{\partial c_0'}{\partial c_{12}'} - \frac{1}{c'},$$

so dass wir erhalten

$$126_1) \qquad \frac{1}{c'} + \frac{1}{c_{12}'} + \frac{1}{c'} \frac{\partial c_0'}{\partial c_{12}'} = 0,$$

oder auch nach der Gleichung unter 85_2)

$$126_2) \; \frac{1}{1 - c_0' - c_{12}'} \left(1 + \frac{\partial c_0'}{\partial c_{12}'}\right) + \frac{n_1' + n_2' + \cdots + n_x'}{c_{12}'} = 0.$$

Die Integration ergiebt

$$127) \qquad 1 - c_0' = A\, c_{12}'^{(n_1' + n_2' + \cdots + n_x')} + c_{12}'.$$

Wenn nun die Dissociation allein durch das Lösungsmittel veranlasst und weiter geführt sein soll, muss für $c_0' = 0$ das $c_{12}' = 1$ sein, daraus ergiebt sich der Werth der Constante A zu 0, so dass

$$1 - c_0' = c_{12}'$$

wird. Aber aus dieser Beziehung folgt sofort $c_1' = c_2' = \cdots = c_x' = 0$.

Wir schliessen hieraus: Uebt das Lösungsmittel als solches gar keine Wirkung auf die gelöste Substanz aus, wodurch deren molekulares thermodynamisches Potential beeinflusst würde, so kann gar keine Dissociation dieser Substanz stattfinden, oder wenn eine erfolgt, so tritt das Gleichgewicht nur unter solchen Umständen ein, die den Verhältnissen der Lösung als solcher fremd sind, die also von Aussen bewirkt werden. Dieser Satz sieht fast selbstverständlich aus, aber was nicht vorauszusehen war, ist, dass die Beeinflussung eine solche sein muss, dass das molekulare thermodynamische Potential der in Lösung befindlichen Substanz dadurch geändert wird. Freilich hat der Satz auch zur Voraussetzung, dass man diese Substanz in der Lösung wie ein Gas behandeln darf.

Eine andere Annahme wäre die, dass ψ' von N_0' so abhängt, wie von der gelösten Substanz oder von den Zersetzungsproducten, es wäre dann

$$\frac{\partial \psi'}{\partial N_0'} = \lambda \frac{\partial \psi'}{\partial N_{12}'},$$

und Gleichgewicht würde, ohne dass $\frac{\partial \psi'}{\partial N_{12}'} = 0$ zu sein braucht, bestehen, wenn nach Gleichung 115_5)

$$\lambda (N_0) - (\varkappa + 1)\,[(N_{12}') - N_{12}']\, a' = 0,$$

und nach Gleichung 122_8), wenn

$$\lambda e^{b M_0} - A' b (\varkappa + 1) \frac{m_0'}{m_{12}'} = 0$$

wäre. Da a', b, A' positiv sind, können beide Beziehungen erfüllt werden, wenn λ positiv ist, sonst nicht; ψ' müsste dann mit N_0' wie mit N_{12}' wachsen. Wenn aber N_0' zunimmt, soll der Erfahrung nach N_{12}' fallen. Ist nun das molekulare Potential der betreffenden Substanz grösser als das seiner Zersetzungsproducte, so dass ψ' positiven Werth hat, so würde das bedeuten, dass dieses Potential im Verhältniss zu dem dieser Zersetzungsproducte mit wachsender Zersetzung ständig abnimmt. Wenn dagegen umgekehrt das molekulare Potential der gelösten Substanz kleiner ist als das der Zersetzungsproducte, so dass ψ' negativ wird, so müsste mit wachsender Dissociation jenes Potential gegenüber dem seiner Zersetzungsproducte ständig ansteigen. Wenn erst das eine stattfindet und dann das andere, dann giebt es einen Zustand, in dem ψ' Null ist, das ist eben der des Gleichgewichts bei beliebigen Concentrationsverhältnissen.

Uebrigens ist zu bemerken, dass bei diesen Annahmen λ nicht etwa eine Constante sein muss, sondern noch von N_0' und N_{12}' abhängen kann.

Wir wollen nun den Fall betrachten, dass die Lösung nicht von dem Lösungsmittel, sondern von der gelösten Substanz eine gewisse Menge in sich aufnimmt. Wenn die Lösung nicht gesättigt ist, wird sich diese Menge in ihr weiter lösen und dabei dissociiren. Ist die Lösung schon gesättigt und dabei hinlänglich verdünnt, indem sie eine sehr schwer lösliche Substanz gelöst enthält, besteht sie z. B. aus einer Lösung von Bernsteinsäure in Wasser, so hat das zur Voraussetzung, dass Temperatur oder Druck oder beides sich ändert. Wir nehmen an, dass, wie auch der Vorgang sein mag, die hinzugefügte Substanzmenge aus nicht dissociirter Substanz besteht, indem die Dissociation erst bei der Lösung eintritt und mit dem Ausfallen der Substanz wieder zurückgeht. Ersteres ist lediglich Sache der Versuchsanordnung, ob letzteres stattfindet, soll zunächst nicht weiter untersucht werden.

Führen wir also der Lösung die Menge $d(M_{12})$ Substanz zu, so wird ein Theil $d M_{12}'$ undissociirt bleiben, der andere $d(M_{12}) - d M_{12}'$ wird sich dissociiren und wir haben, wenn die Dissociation von $d(M_{12})$ die gleichen Molekelnarten hervorbringt, wie die der Substanz (M_{12}')

128) $$d N_1' = [d(N_{12}) - d N_{12}']\, n_1', \quad d N_2' = [d(N_{12}) - d N_{12}']\, n_2', \ \ldots$$

Wir bedürfen nun einer Annahme über die Art, wie die Dissociation von $d(M_{12}')$ vor sich geht. Die nächstliegende wäre, dass

129) $$\bar{a}\,\frac{(N_{12}') - N_{12}'}{(N_{12}')} = \frac{d(N_{12}) - d N_{12}'}{d(N_{12})}$$

ist. Die Bedeutung dieser Annahme ist klar und $\bar{a}$ entspricht der in den Gleichungen unter 39) mit $1 + a$ bezeichneten Grösse; wir haben aber

130)
$$\begin{cases} d N_1' = \bar{a}\,\dfrac{(N_{12}') - N_{12}'}{(N_{12}')}\, n_1'\, d(N_{12}) = \bar{a}\,\dfrac{N_1'}{(N_{12}')}\, d(N_{12}), \\ d N_2' = \bar{a}\,\dfrac{(N_{12}') - N_{12}'}{(N_{12}')}\, n_2'\, d(N_{12}) = \bar{a}\,\dfrac{N_2'}{(N_{12}')}\, d(N_{12}), \\ \qquad\qquad \text{u. s. f.} \\ d M_1' = \bar{a}\,\dfrac{(M_{12}') - M_{12}'}{(M_{12}')}\, n_1'\,\dfrac{m_1'}{m_{12}'}\, d(M_{12}) = \bar{a}\,\dfrac{M_1'}{(M_{12}')}\, d(M_{12}), \\ d M_2' = \bar{a}\,\dfrac{(M_{12}') - M_{12}'}{(M_{12}')}\, n_2'\,\dfrac{m_2'}{m_{12}'}\, d(M_{12}) = \bar{a}\,\dfrac{M_2'}{(M_{12}')}\, d(M_{12}), \\ \qquad\qquad \text{u. s. f.} \end{cases}$$

131) $$\begin{aligned} d M_{12}' &= d(M_{12}) - d M_1' - d M_2' - \cdots - d M_x' \\ &= d(M_{12}) - \bar{a}\,\frac{d(M_{12})}{(M_{12}')}\,(M_1' + M_2' + \cdots + M_x') \end{aligned}$$

entsprechend den Gleichungen unter 113). Die Gleichgewichtsbedingung ist, sofern die Lösung an sich frei bleibt, wieder die durch 78) gegebene. Die Bedingung 115_1) aber geht über in

$$132_1) \quad (M'_{12}) \frac{\partial \psi'}{\partial M'_{12}} - (\varkappa + 1)\,[(N'_{12}) - N'_{12}]\,\bar{a}\,\frac{\partial \psi'}{\partial N'_{12}} = 0,$$

oder in

$$132_2) \quad \left((N'_{12}) - (\varkappa + 1)\,[(N'_{12}) - N'_{12}]\,\bar{a}\right)\frac{\partial \psi'}{\partial N'_{12}} = 0.$$

Diese Gleichung ist stets erfüllt, wenn

$$133_1) \quad (N'_{12}) - (\varkappa + 1)\,[(N'_{12}) - N'_{12}]\,\bar{a} = 0$$

oder

$$133_2) \quad (\varkappa + 1)\,\bar{a}\,N'_{12} - [(\varkappa + 1)\,\bar{a} - 1]\,(N'_{12}) = 0$$

ist. Das führt für $\varkappa = 2$ auf die frühere Bedingung zurück. Und da auch der andere Fall

$$134) \quad \frac{\partial \psi'}{\partial N'_{12}} = 0$$

mit dem früheren übereinkommt, ergiebt sich, wie zu erwarten stand, dass Verdünnung und Lösung sich entsprechende Vorgänge sind.

Andere Annahmen zu verfolgen, hat gegenwärtig noch keinen rechten Werth, die einfachsten müssen noch genügen, wenn sie auch mehr negativer Art sind.

Die Gleichungen 82), 83) wenden wir auf den einfachen Fall an, dass die dissociirbare Substanz in zwei Molekelnarten zerfällt. Es ist dann $n'_1 = n'_2$ und somit $c'_1 = c'_2 = c'$ und $c'_{12} = 1 - c'_0 - 2c'$. Die Gleichung 82) giebt hiernach

$$135_1) \quad \frac{c'^2}{1 - c'_0 - 2c'} = K,$$

woraus folgt

$$135_2) \quad c' = -K + \sqrt{K^2 + K\,(1 - c'_0)}.$$

Mit dieser, gewöhnlich gegebenen Formel ist jedoch die Berechnung noch nicht beendet, da c'_0 ebenso von der Dissociation des gelösten Stoffes abhängt wie c'. Man hat erst c' durch c'_0 besonders auszudrücken. Die erste Gleichung unter 93_2) giebt für unseren Fall $c'_0 = (1 - c')\,(c'_0)$, somit ist die eigentliche Gleichung, von der ausgegangen werden muss, die aus 135_1) sich ergebende

$$\frac{c'^2}{1 - (1 - c')\,(c'_0) - 2c'} = K$$

oder

$$136_1) \quad \frac{c'^2}{(c'_{12}) - c'\,[1 + (c'_{12})]} = K,$$

aus welcher folgt

$$136_2) \quad c' = -\frac{[1 + (c'_{12})]\,K}{2} + \sqrt{\frac{[1 + (c'_{12})]^2\,K^2}{4} + (c'_{12})\,K}.$$

Das ist die richtige Schlussformel und (c'_{12}) ist durch die Menge des in Lösung gegebenen, noch nicht dissociirten Stoffes bestimmt.

Für das innere Lösungsgleichgewicht haben wir als Bedingung

137) $$M'_0 \delta \Phi'_0 + M'_{12} \delta \Phi'_{12} + M'_1 \delta \Phi'_1 + M'_2 \delta \Phi'_2 + \cdots + M'_\varkappa \delta \Phi'_\varkappa = 0,$$

woraus, wie in früheren Fällen, sich ergiebt

$138_1)$ $$\overline{C}'_0 \frac{d\Phi'_0}{d\overline{C}'_i} + \overline{C}'_{12} \frac{d\Phi'_{12}}{d\overline{C}'_i} + \overline{C}'_1 \frac{d\Phi'_1}{d\overline{C}'_i} + \cdots = 0;$$

$138_2)$ $$c'_0 \frac{d\mathfrak{P}'_0}{dc'_i} + c'_{12} \frac{d\mathfrak{P}'_{12}}{dc'_i} + c'_1 \frac{d\mathfrak{P}'_1}{dc'_i} + \cdots = 0.$$

$$i = 0, 12, 1, 2, \ldots, \varkappa.$$

Die Differentialquotienten sind wieder totale, sofern nicht bloss die explicite Abhängigkeit der Functionen von den betreffenden Concentrationen zu beachten ist, sondern auch die implicite. Bei Benutzung der Concentrationen nach Molekelnzahlen ist dieses am einfachsten zu deuten, weil jede dieser Concentrationen in Folge der Beziehungen unter $93_2)$ und $94_2)$ sich durch jede der anderen Concentrationen ausdrücken lässt.

Wir kommen zu der Berechnung der verschiedenen Wärmetönungen. Für die Wärmezuführung $\delta \overline{Q}$ bei einfacher innerer Dissociation der gelösten Substanz haben wir, da dabei $\delta M'_0 = 0$ ist, genau wie im früher behandelten Fall, der Gleichung $49_1)$ entsprechend

$139_1)$ $$\frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta \overline{V}'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta} \left(\delta \Phi'_{12} - \frac{n'_1 m'_1}{m'_{12}} \delta \Phi'_1 - \frac{n'_2 m'_2}{m'_{12}} \delta \Phi'_2 - \cdots - \frac{n'_\varkappa m'_\varkappa}{m'_{12}} \delta \Phi'_\varkappa \right) d M'_{12},$$

woselbst für wirkliche Dissociation $d M'_{12}$ negativ, für chemische Bindung dagegen positiv anzusetzen ist. Wir bekommen hiernach, entsprechend der Gleichung 52)

$139_2)$ $$\frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta \overline{V}'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta} \left[\frac{\partial \mathfrak{P}'_{12}}{\partial c'_{12}} - n'_1 \left(\frac{\partial \mathfrak{P}'_1}{\partial c'_1} \right) \frac{\partial c'_1}{\partial c'_{12}} - n'_2 \left(\frac{\partial \mathfrak{P}'_2}{\partial c'_2} \right) \frac{\partial c'_2}{\partial c'_{12}} - \cdots \right] \delta c'_{12} \frac{d M'_{12}}{m'_{12}},$$

also zu Folge der Gleichungen $93_3)$

$139_3)$ $$\frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta \overline{V}'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta} \left[\frac{\partial \mathfrak{P}'_{12}}{\partial c'_{12}} + n'_1 \frac{n'_1}{1 + (n' - 1)(c'_{12})} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}'_1}{\partial c'_1} \right) + n'_2 \frac{n'_2}{1 + (n' - 1)(c'_{12})} \left(\frac{\partial \mathfrak{P}'_2}{\partial c'_2} \right) + \cdots \right] \delta c'_{12} \frac{d M'_{12}}{m'_{12}},$$

und nach Einführung der Planck'schen Potentialwerthe

$$140_1)\quad \frac{J\delta\bar{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1}{c'_{12}} + n'_1 \frac{n'_1}{1+(n'-1)(c'_{12})}\frac{1}{c'_1} + n'_2 \frac{n'_2}{1+(n'-1)(c'_{12})}\frac{1}{c'_2} + \cdots\right)\delta c'_{12}\frac{dM'_{12}}{m'_{12}},$$

und abermals unter Anwendung der Formeln 93_3)

$$140_2)\quad \frac{J\delta\bar{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{R'\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1}{c'_{12}} + \frac{n'}{(c'_{12})-c'_{12}}\right)\delta c'_{12}\frac{dM'_{12}}{m'_{12}}.$$

Die Formel entspricht der Formel 54_2); in die sie auch übergeht, wenn die dissociirte Substanz dem Lösungsmittel selbst angehört, denn dann ist c'_{12} zu ersetzen durch c'_0 und (c'_{12}) durch 1. Da für Dissociation

$$dM'_{12} = -dM'_1 - dM'_2 - \cdots - dM'_x = -d\bar{M}'$$

ist, wenn wir die Masse der Dissociationsproducte mit $d\bar{M}'$ bezeichnen, haben wir auch

$$141)\quad \frac{J\delta\bar{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{R'\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1}{c'_{12}} + \frac{n'}{(c'_{12})-c'_{12}}\right)\delta c'_{12}\frac{d\bar{M}'}{m'_{12}}.$$

Auf diese Gleichung sind dann alle Betrachtungen anzuwenden, welche für den früheren Fall mit Bezug auf die Gleichung 55_2) galten.

Da wir die Gleichung 139_1) auch schreiben können

$$139_4)\quad \frac{J\delta\bar{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\delta\,(m'_{12}\Phi'_{12} - n'_1 m'_1\Phi'_1 - n'_2 m'_2\Phi'_2 - \cdots - n'_x m'_x\Phi'_x)\frac{dM'_{12}}{m'_{12}},$$

so folgt aus der unmittelbaren Vergleichung der Ableitung der Formel 82_1) aus 78_3) bei Anwendung des Planck'schen Potentialausdruckes, dass wir auch haben müssen

$$140_3)\quad \frac{J\delta\bar{Q}}{\vartheta\delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\delta(\log K)\frac{dM'_{12}}{m'_{12}}.$$

Die Dissociation geschehe isopiestisch; wir haben, indem, auf 1 Grammmolekel bezogen, die Wärme mit $\bar{r}$ bezeichnet wird,

$$140_4)\quad J\bar{r} = \bar{R}\vartheta^2\frac{d\log K}{d\vartheta}.$$

Im Falle es sich um Zerlegung in zwei Bestandtheile handelt, wird auch

$$140_5)\quad J\bar{r} = \bar{R}\vartheta^2\frac{d}{d\vartheta}\log\left(\frac{c'_1 c'_2}{c'_{12}}\right).$$

Diese Formel hat Herr Arrhenius[1]) angewendet, um die Disso-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 96 und 9, 339.

ciationswärme für eine Reihe von Verbindungen zu berechnen. In welcher Weise die Grössen c_1', c_2', c_{12}' und deren Abhängigkeit von der Temperatur experimentell ermittelt sind, wird später angegeben werden. Er findet in Grammcalorien:

Verbindungs-Formel	$\bar{r}$ bei 35° C.	Verbindungs-Formel	$\bar{r}$ bei 35° C.	Verbindungs-Formel	$\bar{r}$ bei 21,5° C.	$\bar{r}$ bei 35° C.
KBr	— 425	HNO_3	— 1362	CH_3COOH	+ 28	— 386
KJ	— 916	HBr	— 1617	C_2H_5COOH	— 183	— 557
KCl	— 362	HFl	— 3549	C_3H_7COOH	— 427	— 935
KNO_3	— 136		(bei 33°)	$C_2H_4(COOH)_2$	+ 1115	+ 445
NaCl	— 454	$CaSO_4$	— 1566	$CHCl_2COOH$	— 2924	— 2893
LiCl	— 399	$NaCH_3CO_2$	— 391	H_3PO_4	— 2103	— 2458
$BaCl_2$	— 307	$NaC_2H_5CO_2$	+ 94	$HOPOH_2$	— 3745	— 4301
$MgCl_2$	— 651	$NaC_3H_7CO_2$	+ 547			
NaFl	— 84	$NaHC_2H_4(CO_2)_2$	+ 522			
	(bei 29°)	$NaCHCl_2CO_2$	— 817			
NaOH	— 1292	NaH_2PO_4	— 386			
HCl	— 1080	$NaOPOH_2$	— 196			

Die Wärmen sind mit wenigen Ausnahmen negativ, es findet also in den meisten Fällen Wärmeentwickelung statt. Die beiden letzten Spalten zeigen, dass die Wärmen mit steigender Temperatur algebraisch fallen, sie scheinen sogar, nach den Angaben für die Essigsäure zu schliessen, von positiven Werthen zu negativen übergehen zu können. Ist in einem Falle $\bar{r} = 0$, so müsste $\frac{d \log K}{d\vartheta}$ verschwinden, $\log K$ also einen Grenzwerth, ein Maximum oder Minimum erreichen. Für binäre Dissociation würde das bedeuten, dass $\log \frac{c'^2}{c_{12}'}$, also nach den so oft angewendeten Formeln $\log\left[\left(\frac{(c_{12}') - c_{12}'}{1 + (c_{12}')}\right)^2 \frac{1}{c_{12}'}\right]$, also c_{12}', ein Minimum mit wachsender Temperatur erreichen müsste. Die Dissociation hätte dann umgekehrt einen höchsten Betrag erlangt und würde mit wachsender Temperatur wieder abnehmen.

Für isothermische Vorgänge ergiebt sich aus 140_3) bei Dissociation

$$\frac{m_{12}' dV'}{dM'} = \bar{R}\vartheta \left(\frac{d \log K}{dp}\right)_\vartheta,$$

eine Formel, die von Herrn Planck herrührt. Die links stehende Grösse bezeichnet die Aenderung des Molekularvolumens der Lösung bei Bildung einer Masseneinheit Dissociationsproducte, sie besteht in einer Zunahme, wenn K bei constanter Temperatur mit wachsendem Druck zunimmt, und in einer Abnahme, wenn das entgegengesetzte stattfindet.

Nach Herrn Arrhenius [1]) hat Fanjung ermittelt, dass die Dissociationsgrösse K mit wachsendem Druck abnimmt, demnach wäre dV' negativ und es würden die Dissociationsproducte entweder durch ihre Gegenwart eine Concentration der Lösung bewirken, oder an sich ein kleineres Volumen einnehmen, als der Stoff, aus dem sie entstanden sind. Wenn man zu einer dissociirten Säure eine Base fügt, wodurch Bindungen (ein Salz und Wasser) entstehen, muss man eine Volumenvergrösserung an der Lösung ermitteln, die ebenfalls der obigen Gleichung entspricht. Das ist nach Herrn Ostwald's Versuchen der Fall. Die folgende Tabelle giebt die Resultate seiner Beobachtungen und der Berechnungen nach der obigen Formel entsprechend den Ermittelungen von Fanjung über die Grösse K. Die Neutralisirung der Säuren geschah mit NaOH:

Säure	Volumenvergrösserung in ccm bei der Neutralisirung		
	beob.	ber.	Diff.
Ameisensäure	7,7	8,7	+ 1,0
Essigsäure	10,5	10,6	+ 0,1
Propionsäure	12,2	12,4	+ 0,2
Buttersäure	13,1	13,4	+ 0,3
Isobuttersäure	13,8	13,3	— 0,5
Milchsäure	11,8	12,1	— 0,3
Bernsteinsäure	11,8	11,2	— 0,6
Apfelsäure	11,4	10,3	— 1,1

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist nicht schlecht. Entsprechende Zahlen sind noch:

Säure	Volumenvergrösserung in ccm bei Neutralisation mit	
	KOH	NaOH
Salpetersäure	20,05	19,77
Salzsäure	19,52	19,24
Bromsäure	19,63	19,34
Jodsäure	19,80	19,54

Diese letzteren Säuren gehören zu den sogenannten „starken" Säuren; die Zahlen in jeder Spalte sind einander fast gleich. Den Grund dafür werden wir später kennen lernen.

Auch Wasser zeigt eine Volumenabnahme durch Dissociation, worauf ebenfalls noch zurückzukommen sein wird.

[1]) Lehrbuch der Elektrochemie, 1901, S. 189.

Bei der Berechnung der Wärme $(\delta \bar{Q})$ kommt es darauf an, was hinzugefügt wird, Lösungsflüssigkeit oder dissociirbare Substanz. Im ersten Fall kann es sich entweder nur um Verdünnung handeln, worüber nichts mehr zu sagen ist, oder um Verdünnung und gleichzeitige Aenderung der Dissociation der dissociirten Substanz. Der zweite Fall ist diesem letzteren analog. Allgemein haben wir

$$142)\quad \frac{J(\delta \bar{Q})}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\left[\delta \frac{\partial (M\Phi)}{\partial M_0'} dM_0' + \delta \frac{\partial (M\Phi)}{\partial M_{12}'} dM_{12}' + \delta \frac{\partial (M\Phi)}{\partial M_1'} dM_1' + \cdots + \delta \frac{\partial (M\Phi)}{\partial M_x'} dM_x'\right].$$

Es werde Lösungsmittel im Betrage dM_0' hinzugefügt und es ändere sich dadurch auch die Dissociation der gelösten Substanz. Wir müssen dann angeben, in welchem Betrage letzteres geschieht. Bleiben wir bei der S. 90 gemachten Annahme stehen, dass nämlich die Dissociation proportional der Menge Lösungsmittel ist, so gelten für die dM' die Gleichungen $113_1)$, $113_2)$ und wir haben entsprechend der Berechnung von $(\delta \bar{Q})$ für den früheren Fall, und entsprechend der Gleichung $67_4)$, wenn wir die in Betracht kommende Wärme $(\delta \bar{Q})_0$ nennen,

$$143_1)\quad \frac{J(\delta \bar{Q})_0}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\left[M_0' \delta \Phi_0' + a'(M_1' \delta \Phi_1' + M_2' \delta \Phi_2' + \cdots + M_x' \delta \Phi_x') - a'[(M_{12}') - M_{12}'] \delta \Phi_{12}'\right] \frac{dM_0'}{M_0'},$$

oder nach Gleichung 130)

$$143_2)\quad \frac{J(\delta \bar{Q})_0}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\left[(1-a') M_0' \delta \Phi_0' - a'(M_{12}') \delta \Phi_{12}'\right] \frac{dM_0'}{M_0'}.$$

$$= \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1}{\delta V' d\vartheta}\left[(1-a') N_0' \delta \mathfrak{P}_0' - a'(N_{12}') \delta \mathfrak{P}_{12}'\right] \frac{dM_0'}{M_0'}.$$

Die Einführung des Planck'schen Potentials, die hier unmittelbar geschehen kann, ergiebt dann

$$144_1)\quad \frac{J(\delta \bar{Q})_0}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left[(1-a') N_0' \frac{1}{c_0'} \delta c_0' - a'(N_{12}') \frac{1}{c_{12}'} \delta c_{12}'\right] \frac{dM_0'}{M_0'}.$$

Nach Gleichung $94_3)$ ist $\delta c_{12}' = \frac{\delta c_0'}{(c_0')} \frac{1 + (n'-1)(c_{12}')}{n'-1}$. Ferner können wir setzen $(N_{12}') = N_0' \frac{(c_{12}')}{(c_0')}$, also dass wird

$$144_2)\quad \frac{J(\delta \bar{Q})_0}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1-a'}{c_0'} - a' \frac{(c_{12}')}{(c_0')} \frac{1 + (n'-1)(c_{12}')}{(n'-1)(c_0')} \frac{1}{c_{12}'}\right) \delta c_0' \frac{dM_0'}{m_0'}.$$

Je, nachdem wir durch $94_3)$ das c_{12}' oder das c_0' eliminiren, bekommen wir

$$144_3) \qquad \frac{J(\delta \bar{Q})_0}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1-a'}{c_0'} - a'\frac{(c_{12}')}{(c_0')}\,\frac{1+(n'-1)(c_{12}')}{c_0'[1+(n'-1)(c_{12}')]-(c_0')}\right)\delta c_0'\,\frac{dM_0'}{m_0'}.$$

$$144_4) \qquad \frac{J(\delta \bar{Q})_0}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1-a'}{1+(n'-1)c_{12}'} - a'\frac{(c_{12}')}{(c_0')}\,\frac{1}{n'-1}\,\frac{1}{c_{12}'}\right)(n'-1)\,\delta c_{12}'\,\frac{dM_0'}{m_0'}.$$

Der Fall, dass lediglich Verdünnung stattfindet, ist in diesen Formeln miteinbegriffen, da dann $a' = 0$ wird. Für $a' = 1$ geht die Dissociation so vor sich, wie sie vorher geschehen ist, die Gleichung 144_4) giebt dann unter Berücksichtigung, dass überhaupt

$$dM_{12}' = a'\frac{dM_0'}{M_0'}[(M_{12}') - M_{12}'] = a' m_{12}'\left(\frac{(c_{12}')}{(c_0')} - \frac{c_{12}'}{c_0'}\right)\frac{dM_0'}{m_0'}$$
$$= a' m_{12}'\left(\frac{(c_{12}')}{(c_0')} - \frac{1+(n'-1)(c_{12}')}{1+(n'-1)c_{12}'}\,\frac{c_{12}'}{(c_0')}\right)\frac{dM_0'}{m_0'},$$

ist, dass also wird

$$145) \qquad \frac{dM_0'}{m_0'} = \frac{1}{a'}\,\frac{1}{m_{12}'}\,\frac{[1+(n'-1)c_{12}'](c_0')}{(c_{12}')-c_{12}'}\,dM_{12}',$$

$$146) \qquad \frac{J(\delta \bar{Q})_0}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\,\frac{1+(n'-1)c_{12}'}{[(c_{12}')-c_{12}']c_{12}'}\,\delta c_{12}'\,\frac{dM_{12}'}{m_{12}'}.$$

Wenn man hiervon die Wärme für die Verdünnung allein ($a' = 0$) abzieht, muss man zu der Formel 140_2) zurückgelangen. Das ist der Fall, wie eine leichte Nachrechnung erweist. Ich führe einige Zahlenangaben von Herrn Petersen[1]) an, es handelt sich um die Dissociations- und Verdünnungswärme in wässerigen Lösungen. In der Spalte unter „Verdünnung" geben Zähler und Nenner die Anzahl Kilogramm Lösung an, welche eine Grammmolekel der gelösten Verbindung vor und nach der Verdünnung enthalten:

Verbindung	Verdünnung	Aenderung des Dissociationsgrades	Wärmetönung in Grammcalorien		
			beob.	ber.	Differenz
HFl	$^5/_{10}$	0,033	+ 111	+ 116	+ 5
H_3PO_2	$^1/_2$	0,071	+ 353	+ 266	— 87
„	$^2/_4$	0,078	+ 373	+ 292	+ 81
„	$^4/_8$	0,099	+ 340	+ 371	— 31
$CHCl_2COOH$ . .	$^2/_4$	0,098	+ 262	+ 286	— 24
„ . .	$^4/_8$	0,106	+ 197	+ 310	— 113

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 174 (1893).

Verbindung	Verdünnung	Aenderung des Dissociationsgrades	Wärmetönung in Grammcalorien		
			beob.	ber.	Differenz
H_3PO_4	$^2/_4$	0,047	+ 72	+ 100	— 28
„	$^4/_8$	0,056	+ 43	+ 119	— 76
$C_2H_4(COOH)_2$ . .	$^{2.5}/_5$	0,0054	— 59	— 6	— 53
HNO_3	$^{1.5}/_3$	0,013	+ 29	+ 19	+ 10
„	$^3/_6$	0,013	+ 45	+ 19	+ 26
HCl	$^{1.8}/_{5.4}$	0,040	+ 80	+ 43	+ 37
HBr	$^{1.8}/_{3.6}$	0,015	+ 35	+ 24	+ 11

Die Zahlen gelten für 21,5° C. Sie sind wesentlich positiv; da die entsprechenden Zahlen für die Dissociationswärme nach den obigen Angaben aus den Ermittelungen von Arrhenius wesentlich negative Beträge aufweisen, bedingt die Verdünnung allein eine Abkühlung. Eine Ausnahme macht die Bernsteinsäure, welche negative Wärmetönung aufweist, gerade diese Säure zeigte nach Arrhenius positive Dissociationswärme.

Herr Petersen bemerkt mit Recht, dass die Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Beobachtung keine sehr gute ist und führt das Beispiel der Buttersäure (des Natriums) an, bei welcher die Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung sogar sehr gross ist, es findet sich:

Verbindung	Verdünnung	Aenderung des Dissociationsgrades	Verdünnungswärme		
			beob.	ber.	Differenz
C_3H_7COONa . . .	$^1/_2$	0,106	+ 183	— 58	— 241
„ . . .	$^2/_4$	0,103	+ 82	— 56	— 138
„ . . .	$^4/_8$	0,065	+ 66	— 36	— 102

Aber ich muss vermuthen, dass die Berechnung nicht nach der richtigen Formel ausgeführt ist, denn für die Verdünnungswärme besteht eine Gleichung nach Art der für die Dissociationswärme geltenden nicht, eine solche scheint aber zur Anwendung gekommen zu sein. Die richtige Formel ist eine der hier unter 144) angegebenen, es fehlen mir aber die Daten, um die Umrechnung bewirken zu können. Herr Petersen hat noch bemerkt, dass die Verdünnungswärme nur wenig mit der Temperatur variirt.

Für eine Lösung von Cadmiumsulfat, $CdSO_4$, in Wasser giebt Herr Holsboer[1]) folgende Verdünnungswärmen, die für etwa 15° C. gelten:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 703 (1902).

$\frac{(c_0')}{(c_{12}')}$		Verdünnungswärme in Grammcalorien
vor Verdünnung	nach Verdünnung	
13,6	15,6	— 388
15,6	20,6	— 375
20,6	30,6	— 285
30,6	50,6	— 200
50,6	100	— 170
100	200	— 130
200	400	— 112
400	500	— 38

Wie zu erwarten, fällt auch hier die Verdünnungswärme mit steigender Verdünnung. Die Formeln anzuwenden, mangeln wieder die Angaben, da das Cadmiumsulfat sicher nicht ohne Dissociation sich löst, über diese aber sich nichts findet.

Ist nicht Lösungsmittel hinzugefügt, sondern von dem gelösten Stoff die Menge dM_{12}, so wird $dM_0 = 0$ und für die anderen dM' können wir, ganz wie bei der Berechnung der Grösse $(\delta \bar{Q})$ einer sich selbst dissociirenden Flüssigkeit, die Gleichungen unter 39) oder 130) anwenden, in denen nur $d(M_0)$ und (M_0) zu ersetzen sind durch $d(M_{12})$ und (M_{12}). So erhalten wir für die gesuchte Wärme $(\delta \bar{Q})_{12}$ entsprechend Gleichung 67_4)

$$147_1) \quad \frac{J(\delta \bar{Q})_{12}}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{1+a}{\delta V' d\vartheta}\left(M_{12}' \delta \Phi_{12}' + M_1' \delta \Phi_1' + M_2' \delta \Phi_2' + \cdots + M_x' \delta \Phi_x' - \frac{a}{1+a}(M_{12})\, \delta \Phi_{12}'\right) \frac{d(M_{12})}{(M_{12})}$$

$$= \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{1+a}{\delta V' d\vartheta}\left(M_0' \delta \Phi_0' + \frac{a}{1+a}(M_{12})\, \delta \Phi_{12}'\right) \frac{d(M_{12})}{(M_{12})},$$

und weil (M_{12}) identisch ist mit (M_{12}')

$$147_2) \quad \frac{J(\delta \bar{Q})_{12}}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{1+a}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{(c_0')}{(c_{12}')}\, \delta \mathfrak{P}_0' + \frac{a}{1+a}\, \delta \mathfrak{P}_{12}'\right) \frac{d(M_{12})}{m_{12}'}$$

oder

$$148) \quad \frac{J(\delta \bar{Q})_{12}}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left((1+a)\frac{(c_0')}{(c_{12}')}\frac{\delta c_0'}{c_0'} + a\frac{\delta c_{12}'}{c_{12}'}\right) \frac{d(M_{12}')}{m_{12}'}$$

$$= \frac{dp}{d\vartheta} - \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta}\left(\frac{1+a}{1+(n'-1)\, c_{12}'} + a\frac{(c_{12}')}{(c_0')}\frac{1}{(n'-1)\, c_{12}'}\right)$$

$$\frac{(c_0')}{(c_{12}')}\,(n'-1)\, \delta c_{12}'\, \frac{d(M_{12}')}{m_{12}'}.$$

Für den Fall, dass die dissociirbare Substanz mit dem Lösungsmittel identisch ist, haben wir $(c_0') = 0$ zu setzen und den Index 12 mit dem 0 zu vertauschen, es resultirt die Gleichung 69_1). Es enthält aber die Gleichung 148) nicht bloss die Dissociationswärme, sondern auch die Lösungswärme. Letztere für sich allein ergiebt sich bei $a = -1$ und wird

149) $$\frac{J(\delta \bar{Q})_{12}}{\vartheta\, \delta V'} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\bar{R}\vartheta}{\delta V' d\vartheta} \frac{1}{c_{12}'} \delta c_{12}' \frac{d(M_{12})}{m_{12}'}.$$

Das Zeichen des zweiten Gliedes hängt ab von dem der Grösse $\frac{d c_{12}'}{d\vartheta}$; Wärme ist bei gleichbleibendem Druck zuzuführen, wenn die Löslichkeit mit steigender Temperatur wächst, und abzuleiten, wenn die Löslichkeit mit steigender Temperatur fällt.

Sowohl in $(\delta \bar{Q})_0$ als in $(\delta \bar{Q})_{12}$ kann das zweite Glied Null werden. Für $(\delta \bar{Q})_0$ ist die Bedingung hierfür

150) $$\frac{1 - a'}{1 + (n' - 1) c_{12}'} = a' \frac{(c_{12}')}{(c_0')} \frac{1}{(n' - 1) c_{12}'};$$

$$c_{12}' = \frac{1}{n' - 1} \frac{a'(c_{12}')}{(1 - a')(c_0') - a'(c_{12}')} = \frac{1}{n' - 1} a' \frac{(c_{12}')}{(c_0') - a'},$$

a' darf also jedenfalls nicht negativ sein, d. h. die Verdünnung darf nicht eine Wiedervereinigung von zerlegten Molekeln zur Folge haben. Ferner muss a' von Null verschieden sein, die Verdünnung soll auch weitere Dissociation zur Folge haben. Ist aber a' von Null verschieden und positiv, so muss noch weiter sein $(c_0') > a'$ oder $(c_{12}') > 1 - a'$. Diese Bedingung ist möglich, da der grösste Werth von a' gleich 1 ist. Also kann $(\delta \bar{Q})_0$ für isopiestische Verdünnung in der That Null werden, indem die Verdünnungswärme und die Dissociationswärme entgegengesetzte Zeichen haben und absolut gleichen Werth besitzen.

Für die Wärme $(\delta \bar{Q})_{12}$ lautet die Bedingung

151) $$\frac{1 + a}{1 + (n' - 1) c_{12}'} = - a \frac{(c_{12}')}{(c_0')} \frac{1}{(n' - 1) c_{12}'};$$

$$c_{12}' = - \frac{1}{n' - 1} \frac{a(c_{12}')}{(c_0') + a}.$$

Hier muss also a negativ sein und darf absolut den Betrag des (c_0') nicht übersteigen. Wie wir wissen (S. 79 f.), ist das möglich und es können also Concentrationswärme und Dissociationswärme sich compensiren, jedoch muss beides stattfinden, Concentration und Dissociation zugleich. Also giebt es eine Concentration, bei welcher die Verdünnung, und eine andere, bei welcher die Concentrirung der Lösung, beides unter gleichzeitiger Dissociation der gelösten Substanz, ohne Wärmevorgang geschieht. Ist zufällig $a = -a'$, so tritt diese Eigenschaft

für Verdünnung und Concentrirung bei einer und derselben Concentration ein.

Uebrigens müssen wir noch haben $(c_0') > \frac{n'-1}{n'} a'$ bezw. $(c_0') > \frac{n'-1}{n'} (-a)$, da $(c_{12}') \geqq c_{12}'$ ist, Bedingungen für die Anfangsconcentration. Bei verdünnten Lösungen kann diese Bedingung um so eher erfüllt sein, je grösser n', je stärker der Zerfall der Molekeln ist.

Im Uebrigen können a und a' beide noch von der Concentration der Lösung abhängen.

c) Dissociation und Lösung.

Ich nehme jetzt noch an, dass die Lösung nicht frei ist, sondern mit der Substanz, die sie gelöst und zum Theil dissociirt enthält, in Berührung steht, (M_{12}) sei die Menge dieser undissociirten Substanz ausserhalb der Lösung, (Φ_{12}) das Potential der Masseneinheit. Die Gleichgewichtsbedingung wird, indem wie bisher mit $\delta(M_{12})$ die der Lösung zugeführte Substanzmenge bezeichnet wird,

152) $$\Phi_0' \delta M_0' + \Phi_{12}' \delta M_{12}' + \Phi_1' \delta M_1' + \Phi_2' \delta M_2' + \cdots + \Phi_\varkappa' \delta M_\varkappa' - (\Phi_{12}) \delta (M_{12}) = 0.$$

Aber $\delta M_0'$ soll Null sein, und da jetzt

153) $$\delta M_{12}' + \delta M_1' + \delta M_2' + \cdots + \delta M_\varkappa' = \delta (M_{12})$$

ist, erhalten wir an Stelle von 78_3) die Beziehung

154_1) $$[\Phi_{12}' - (\Phi_{12})] \delta M_{12}' + [\Phi_1' - (\Phi_{12})] \delta M_1' + [\Phi_2' - (\Phi_{12})] \delta M_2' + \cdots + [\Phi_\varkappa' - (\Phi_{12})] \delta M_\varkappa' = 0,$$

und wenn die Lösung der zugeführten Substanz erfolgt ist nach den Gleichungen unter 130)

155) $$m_{12}' [\Phi_{12}' - (\Phi_{12})] - n_1' m_1' [\Phi_1' - (\Phi_{12})] - n_2' m_2' [\Phi_2' - (\Phi_{12})] - \cdots - n_\varkappa' m_\varkappa' [\Phi_\varkappa' - (\Phi_{12})] = 0,$$

was auf die Gleichung 78_3) zurückführt. Es muss also zunächst innerhalb der Lösung selbst Dissociationsgleichgewicht bestehen, was selbstverständlich ist. Führen wir ferner in die Bedingung 152) die Beziehungen unter 130) und 131) ein, so geht sie über in

154_2) $$[\Phi_{12}' - (\Phi_{12})] d(M_{12}) + \bar{a} [(\Phi_1' - \Phi_{12}') M_1' + (\Phi_2' - \Phi_{12}') M_2' + \cdots + (\Phi_\varkappa' - \Phi_{12}') M_\varkappa'] \frac{d(M_{12})}{(M_{12}')} = 0,$$

oder zu Folge der Gleichungen unter 74) in

154_3) $$[\Phi_{12}' - (\Phi_{12})] (d M_{12}) + \frac{\bar{a}}{m_{12}'} \frac{d(M_{12})}{(M_{12}')} [(M_{12}') - M_{12}'] [n_1' m_1' (\Phi_1' - \Phi_{12}') + n_2' m_2' (\Phi_2' - \Phi_{12}') + \cdots + n_\varkappa' m_\varkappa' (\Phi_\varkappa' - \Phi_{12}')] = 0,$$

und unter Beachtung der Gleichung 155)

$$154_4) \quad [\Phi'_{12} - (\Phi_{12})] \left(1 + \bar{a} \frac{(M'_{12}) - M'_{12}}{(M'_{12})}\right) d(M_{12}) = 0,$$

woraus sich nothwendig ergiebt

$$156) \quad \Phi'_{12} = (\Phi_{12}),$$

d. h. es muss auch das Potential des noch nicht dissociirten Theiles der Substanz gleich sein dem Potential der mit der Lösung in Berührung befindlichen gleichen Substanz; die aus anderen Fällen uns schon bekannte Bedingung. Zu beachten ist dabei, dass dieser Satz ganz und gar unabhängig ist von den etwaigen Annahmen über die Grösse $\bar{a}$, die hier ganz beliebige Function irgend welcher der Variabeln sein kann. Doch ist $\bar{a}$ dabei als positiv anzusehen, die zugeführte Substanz soll im Ganzen so wirken, dass das Quantum der Zersetzungsproducte insgesammt ansteigt. Sollte das Umgekehrte stattfinden, so könnte ein Gleichgewicht gegen die äussere Substanz auch ohne Gleichheit der betreffenden Potentialwerthe bestehen, wenn nämlich die Dissociation in der Lösung soweit gediehen ist, dass

$$157) \quad \frac{(M'_{12}) - M'_{12}}{(M'_{12})} = -\frac{1}{\bar{a}}$$

geworden ist. Indessen würde das nur ein labiles Gleichgewicht geben.

Wie dem auch sei, wir haben jedenfalls ausser den Gleichungen zur Bestimmung aller Concentrationen — wie im früheren Falle — noch eine Beziehung, welche das Verhältniss zwischen Druck und Temperatur regelt, und es giebt hier, wenn eine Concentration vorgeschrieben ist, nur eine einfach unendliche Mannigfaltigkeit von Gleichgewichten.

Löst sich von der umgebenden Substanz nichts, sondern fällt im Gegentheil ihr gleiche Substanz aus der Lösung aus, so könnte das entweder so geschehen, dass das Ausfallen nicht allein den noch undissociirten Theil betrifft, sondern dass auch die Dissociationsproducte rückwärts sich zum Theil vereinigen und ausfallen oder so, dass nur ein Theil der noch undissociirten Substanz ausfällt. Das erstere hat keine Bedeutung, da es nur das Gegenbild des schon behandelten Falles ist. Das zweite würde genau dem Falle entsprechen, dass von der äusseren Substanz sich etwas zwar lösen, aber nicht in der Lösung dissociiren kann. Offenbar bleiben auch jetzt alle Formeln bestehen, man hat in ihnen nur $\bar{a} = 0$ zu setzen. Dadurch aber ändern sich die Hauptgleichungen 155) und 156) in keiner Weise. Nur die Beziehungen 130), 131) werden anders; die unter 130) fallen überhaupt fort, die Beziehung unter 131) ergiebt einfach $dM'_{12} = d(M_{12})$.

Bleiben wir bei dem allgemeineren Fall stehen, so führt die Gleichung 155) zu der Concentrationsformel 82) und den aus ihr abgeleiteten Formeln, und die Formel 156) ergiebt ausserdem

158) $$\bar{R} \log c'_{12} - \varphi_{12} = \frac{1}{\vartheta} m'_{12}(\Phi_{12}),$$

und indem man

159) $$\frac{1}{\bar{R}\vartheta} [m'_{12}(\Phi_{12}) + \varphi_{12}] = - \log K'$$

setzt, folgen die Gleichungen

160) $$\begin{cases} \log (c'_{12})^{-1} = \log K', \\ \log [(c'_{12})^{-1} (c'_1)^{n'_1} (c'_2)^{n'_2} \ldots (c'_\varkappa)^{n'_\varkappa}] = \log K, \end{cases}$$

wozu noch die Gleichungen unter 83), 84) kommen, insgesammt $\varkappa + 2$ Gleichungen mit $\varkappa + 2$ Concentrationen und dem Druck und der Temperatur, woraus sich jene berechnen lassen, wenn diese gegeben sind, und zwischen diesen eine Beziehung festgestellt ist, wenn von jenen eine, etwa c'_0, von vornherein einen gegebenen Werth hat. Ich komme auf dieses Beispiel noch zurück.

Die Wärmen hier zu berechnen, ist nicht nöthig, sie stimmen mit den früher berechneten überein.

d) Mehrfache Dissociation.

Wir haben nun auch diesen Fall noch zu erweitern.

Wenn mehrere Substanzen in Lösung sind, die sich unabhängig von einander dissociiren, so hat man lediglich die voraufgehenden Gleichungen auf jede Substanz besonders anzuwenden. Das giebt also nichts neues.

Stehen jedoch gewisse Dissociationen mit einander in Verbindung, so bekommt man zwar auch jetzt noch für jede Substanz ein Gleichungssystem, aber die Gleichungssysteme sind mit einander verknüpft. Die Verbindung kann nun in doppelter Weise vorhanden sein. Entweder giebt eine Dissociation die Producte für eine oder mehrere Dissociationen her. Oder es beeinflussen sich die Dissociationen an sich durch chemische oder physikalische Einwirkungen auf einander.

Wir nehmen den ersten Fall, und wiederum zunächst unter Voraussetzung einer freien Lösung. Ein gutes Beispiel bietet eine verdünnte wässerige Lösung von Schwefelsäure. Der Erfolg kann so betrachtet werden, als ob erst H_2SO_4 zerfällt in H und HSO_4, und alsdann das HSO_4 sich in H und SO_4 zersetzt. Die zwei Substanzen sind H_2SO_4 und HSO_4, die Zersetzungsproducte H und HSO_4 bezw. H und SO_4. Wir kennzeichnen die beiden Substanzen durch die Doppelindices 12 und 34, die Zersetzungsproducte durch 1,2 und 3,4. Das Zersetzungsproduct 2 soll dasjenige sein, welches sich noch weiter in zwei Producte zerlegt. Unzerlegt wäre seine Molekelnzahl $[(N'_{12}) - N'_{12}] n'_2$. Indem aus ihm die Molekelnzahlen N'_3 und N'_4 entstehen, verliert es an Molekeln $\frac{N'_3}{n'_3}$, oder was dasselbe giebt, $\frac{N'_4}{n'_4}$, und da ferner

161) $$(N'_{34}) = [(N'_{12}) - N'_{12}]\, n'_2, \quad N'_{34} = N'_2$$

ist, haben wir

162) $$N'_1 = [(N'_{12}) - N'_{12}]\, n'_1,$$
$$N'_2 = [(N'_{12}) - N'_{12}]\, n'_2 - \frac{1}{2}\left(\frac{N'_3}{n'_3} + \frac{N'_4}{n'_4}\right).$$

163) $$\frac{N'_3}{n'_3} = \frac{N'_4}{n'_4} = \mu_2, \quad \frac{N'_1}{n'_1} = \frac{N'_2 + \frac{1}{2}\left(\frac{N'_3}{n'_3} + \frac{N'_4}{n'_4}\right)}{n'_2} = \mu_1.$$

164) $$n'_1 m'_1 + n'_2 m'_2 = m'_{12}, \quad n'_3 m'_3 + n'_4 m'_4 = m'_2.$$

Ausserdem ist selbstverständlich

165) $$m'_0 N'_0 + m'_{12} N'_{12} + m'_1 N'_1 + m'_2 N'_2 + m'_3 N'_3 + m'_4 N'_4 = M',$$

woselbst M' die Gesammtmasse der Lösung bedeutet.

Die Gleichgewichtsbedingung wird nun

$$\Phi'_0 \delta M'_0 + \Phi'_{12} \delta M'_{12} + \Phi'_1 \delta M'_1 + \Phi'_2 \delta M'_2 + \Phi'_3 \delta M'_3 + \Phi'_4 \delta M'_4 = 0$$

und nach Einführung der Molekelnzahlen und Beachtung der Gleichung unter 165) zunächst

166_1) $$m'_{12}(\Phi'_{12} - \Phi'_0)\delta N'_{12} + m'_1(\Phi'_1 - \Phi'_0)\delta N'_1 + m'_2(\Phi'_2 - \Phi'_0)\delta N'_2$$
$$+ m'_3(\Phi'_3 - \Phi'_0)\delta N'_3 + m'_4(\Phi'_4 - \Phi'_0)\delta N'_4 = 0.$$

Bezeichnen wir für den Moment die Differenzen der Φ gegen Φ'_0 mit $\overline{\Phi}$, und beachten die Beziehungen unter 162), so ergiebt sich

166_2) $$m'_{12}\overline{\Phi}'_{12}\delta N'_{12} - n'_1 m'_1 \overline{\Phi}'_1 \delta N'_{12} - n'_2 m'_2 \overline{\Phi}'_2 \delta N'_{12}$$
$$- \frac{1}{2} m'_2 \overline{\Phi}'_2 \left(\frac{\delta N'_3}{n'_3} + \frac{\delta N'_4}{n'_4}\right) + m'_3 \overline{\Phi}'_3 \delta N'_3 + m'_4 \overline{\Phi}'_4 \delta N'_4 = 0.$$

Da nun $\delta N'_{12}$ und $\delta N'_3$ oder $\delta N'_4$ von einander unabhängig sind, erhalten wir, auch wegen 163) und 164)

167) $$\begin{cases} m'_{12}\Phi'_{12} - n'_1 m'_1 \Phi'_1 - n'_2 m'_2 \Phi'_2 = 0, \\ m'_2 \Phi'_2 - n'_3 m'_3 \Phi'_3 - n'_4 m'_4 \Phi'_4 = 0. \end{cases}$$

Die beiden Gleichungen hängen durch die Grösse Φ'_2 zusammen und sie sind so gebaut, als ob es sich je um eine sich zersetzende Substanz handelte. Hiernach ist es klar, wie die Rechnung zu verallgemeinern ist, wenn etwa beide Zersetzungsproducte sich noch weiter zersetzen, oder wenn die Zersetzungsproducte der Zersetzungsproducte noch Zersetzungen erfahren und so fort.

Die Zahl der Concentrationen in obigem Fall beträgt 6, nämlich c'_0, c'_{12}, c'_1, c'_2, c'_3, c'_4, die Zahl der zu ihrer Ermittelung vorhandenen Gleichungen ebenfalls 6, nämlich die beiden Gleichungen unter 162), die erste der beiden Gleichungen unter 163), da die zweite aus den Gleichungen unter 162) und der ersten unter 163) schon folgt, sodann die beiden Gleichungen unter 167) und endlich die Gleichung, welche ihre

Summe gleich 1 ergiebt. Wenn nun das Lösungsmittel mit seiner Concentration bei den Dissociationen nicht in Frage kommt, sondern diese Dissociationen durch andere Einwirkungen veranlasst, oder zwar durch das Lösungsmittel eingeleitet, aber nicht in ihrem Grade beeinflusst werden, so ist c_0' willkürlich. Demnach ist die Zahl der zu bestimmenden Concentrationen nur 5. Dazu der Druck und die Temperatur, so dass insgesammt 7 Variabeln und 6 Gleichungen vorhanden sind. Es sind also in diesem Falle eine einfach unendliche Zahl von Gleichgewichtszuständen vorhanden.

Das gilt, wenn die zweite Dissociation andere Producte giebt als die erste. Wenn jedoch ein Product der zweiten Dissociation mit einem der ersten gleicher Art ist, so ziehen sich eigentlich zwei der N zusammen zu einem N und die Gleichungen nehmen eine etwas andere Form an. Ist z. B. das Product 3 der Art nach identisch mit dem 1, so gehen die Gleichungen 162), 163) über in

$$168)\quad \begin{cases} \dfrac{N_1'}{n_1'} - \dfrac{N_3'}{n_1'} = (N_{12}') - N_{12}', \quad \dfrac{N_2'}{n_2'} = (N_{12}') - N_{12}' - \dfrac{N_4'}{n_4'}\dfrac{1}{n_2'} \\ \dfrac{N_3'}{n_1'} = \dfrac{N_4'}{n_4'}, \quad \dfrac{N_1'}{n_1'} - \dfrac{N_3'}{n_1'} = \dfrac{N_2'}{n_2'} + \dfrac{N_4'}{n_4'}\dfrac{1}{n_2'}, \end{cases}$$

aus deren beiden letzten Gleichungen noch folgt

$$\frac{N_1'}{n_1'} = \frac{N_2'}{n_2'} + 2\,\frac{N_4'}{n_4'}\frac{1}{n_2'};$$

und weil ausserdem

$$\Phi_1' = \Phi_3'$$

ist, wird ferner

$$169)\quad \begin{cases} m_{12}'\,\Phi_{12}' - n_1' m_1' \Phi_1' - n_2' m_2' \Phi_2' = 0, \\ m_2'\,\Phi_2' - n_1' m_1' \Phi_1' - n_4' m_4' \Phi_4' = 0. \end{cases}$$

Gleichwohl giebt es auch jetzt noch, wenn das N_3' mit N_1' in keiner Beziehung steht, noch unendlich viele mögliche Gleichgewichte. Findet jedoch eine solche Beziehung statt, so bleibt nur ein einziges Gleichgewicht zulässig. In dem früher erwähnten Beispiel der doppelten Zersetzung der Schwefelsäure zerlegt sich das HSO_4 in demselben Maasse in H und SO_4, wie das H_2SO_4 in H und HSO_4. Demnach ist N_1' doppelt so gross als es durch Zersetzung von H_2SO_4 in H und HSO_4 allein sein würde, und wir bekommen

$$N_3' = \frac{1}{2}\,N_1'.$$

Doch hat dieser Fall nur Sinn, wenn die Molekeln, welche zusammengezogen oder verglichen werden sollen, wirklich gleicher Art sind, wozu in der Regel mindestens gehört, dass sie aus gleich viel Atomen bestehen. Molekeln H und H_2 können sich sehr verschieden verhalten und durchaus selbständig neben einander bestehen, sie dürfen

also auch nicht ohne Weiteres zusammengezogen werden, etwa indem gesetzt wird $n\,H + m\,H_2 = (n + 2m)\,H$. Hierüber lässt sich nichts voraussagen, die Erfahrung muss das einzelne kennen lehren, und es ist sehr wohl möglich, dass rechnerisch nur ein Gleichgewicht plausibel scheint, während die Erfahrung eine unendliche Zahl von Gleichgewichten giebt und umgekehrt; im ersten Falle sind Substanzen zusammengezogen, die wie zusammenziehbar aussehen, aber sich thatsächlich sehr verschieden verhalten, im zweiten Falle sind Substanzen getrennt behandelt worden, die sich chemisch völlig entsprechen.

e) Dissociation und Mischung, Isohydrie.

Weiter betrachten wir noch den Fall der Vermischung zweier Lösungen. Wenn durch die Vermischung keinerlei Aenderung der Dissociation irgend eines der gelösten Bestandtheile erfolgt, so nennt man die beiden Lösungen isohydrische Lösungen. Solche Lösungen in Wasser sind z. B. die der Säuren HCl, $C_2H_2O_4$, $C_4H_6O_6$, CH_2O_2, $C_2H_4O_2$. Es seien diese Lösungen, indem wir der Einfachheit halber in jeder nur eine dissociirbare Substanz voraussetzen, charakterisirt durch die Molekelnzahlen des Lösungsmittels, der gelösten Substanz und der Zersetzungsproducte

$$N'_{01},\ N'_{121},\ N'_{11},\ N'_{21},\ \ldots,\ N'_{x1},$$
$$N'_{02},\ N'_{122},\ N'_{12},\ N'_{22},\ \ldots,\ N'_{x2}.$$

Nach der Vermischung besteht die Lösung einfach aus den Molekelnzahlen

$$N'_{01},\ N'_{02},\ N'_{121},\ N'_{122},\ N'_{11},\ N'_{12},\ N'_{21},\ N'_{22},\ \ldots,\ N'_{x1},\ N'_{x2}.$$

Es gelten für sie alle früheren Gleichungen, bezogen auf die neuen Molekelnzahlen. Haben die Lösungen irgend welche Dissociationsproducte gemeinsam, etwa die N'_{i1}, N'_{i2}, N'_{e1}, N'_{e2} u. s. f., so addiren sich in der Mischung die betreffenden Molekelnzahlen zu je einer Molekelzahl. Wie dem auch sei; wirken die Dissociationsproducte nicht ihrerseits auf einander ein, und ebenso wenig die gegenseitigen Lösungsmittel auf die gegenseitigen Substanzen, so genügt schon die Angabe, dass die N'_{121}, N'_{122} unverändert in der Mischung wiederkehren, um sie als isohydrisch zu bezeichnen. Die absoluten Molekelnzahlen sollen in keiner Weise verändert werden, die Concentrationen werden selbstverständlich in der Mischung andere sein als in den einzelnen Lösungen.

Von den Gleichungen, die wir kennen, werden zunächst alle für jede der einzelnen Lösungen gelten, ausserdem kommen entsprechende Gleichungen für das Gemisch der beiden Lösungen. Die Bezeichnungen der Molekelnzahlen für das Gemisch wie die aller anderen Grössen setzen wir in eckige Klammern. Ist nichts bei den Lösungen gemeinschaftlich und wirken sie auch in keiner Weise auf einander ein, nicht einmal vermöge ihres Lösungsmittels, so haben wir

170) $[N'_{01}] = N'_{01}$, $[N'_{02}] = N'_{02}$, $[N'_{121}] = N'_{121}$, $[N'_{122}] = N'_{122}$,
$[N'_{11}] = N'_{11}$, $[N'_{12}] = N'_{12}$, $[N'_{21}] = N'_{21}$, $[N'_{22}] = N'_{22}$,
u. s. f.

sodann als Gleichgewichtsbedingungen für die einzelnen Lösungen

171) $$\begin{cases} m'_{121}\Phi'_{121} - (n'_{11}m'_{11}\Phi'_{11} + n'_{21}m'_{21}\Phi'_{21} + \cdots) = 0, \\ m'_{122}\Phi'_{122} - (n'_{12}m'_{12}\Phi'_{12} + n'_{22}m'_{22}\Phi'_{22} + \cdots) = 0, \end{cases}$$

und genau die gleichen Bedingungen auch für das Gemisch, da sowohl die eine Substanz sich dissociiren kann als die andere und beide völlig unabhängig sich von einander dissociiren sollen. Die Thatsache, dass wir es mit einem Gemisch zu thun haben, kommt erst bei den Concentrationen zum Vorschein. Denn setzen wir entsprechend 81)

$$\frac{1}{R}(\varphi'_{121} - n'_{11}\varphi'_{11} - n'_{21}\varphi'_{21} - \cdots - n'_{x1}\varphi'_{x1}) = -\log K_1,$$

$$\frac{1}{R}(\varphi'_{122} - n'_{12}\varphi'_{12} - n'_{22}\varphi'_{22} - \cdots - n'_{x2}\varphi'_{x2}) = -\log K_2$$

und, nachdem man die φ in eckige Klammern gebracht, um sie auf die Mischung zu beziehen, gleich $-\log[K_1]$, $-\log[K_2]$, so ergeben sich entsprechend der Gleichung 82_1) die Doppelgleichungen

172) $$\begin{cases} [c'_{121}]^{-1}[c'_{11}]^{n'_{11}}[c'_{21}]^{n'_{21}}\ldots = [K_1] \mid K_1 = c'_{121}{}^{-1}c'_{11}{}^{n'_{11}}c'_{21}{}^{n'_{21}}\ldots c'_{x1}{}^{n'_{x1}}, \\ [c'_{122}]^{-1}[c'_{12}]^{n'_{12}}[c'_{22}]^{n'_{22}}\ldots = [K_2] \mid K_2 = c'_{122}{}^{-1}c'_{12}{}^{n'_{12}}c'_{22}{}^{n'_{22}}\ldots c'_{x2}{}^{n'_{x2}} \end{cases}$$

und es ist nach 84) und 85_2)

173) $$\begin{cases} \dfrac{[c'_{11}]}{n'_{11}} = \dfrac{[c'_{21}]}{n'_{21}} = \cdots = \dfrac{[c'_{x1}]}{n'_{x1}} = [c'_{(1)}], \\ \dfrac{[c'_{12}]}{n'_{12}} = \dfrac{[c'_{22}]}{n'_{22}} = \cdots = \dfrac{[c'_{x2}]}{n'_{x2}} = [c'_{(2)}], \end{cases}$$

174) $$[c'_{01}] + [c'_{02}] + [c'_{121}] + [c'_{122}] + (n'_{11} + n'_{21} + \cdots + n'_{x1})[c'_{(1)}] + (n'_{12} + n'_{22} + \cdots + n'_{x2})[c'_{(2)}] = 1,$$

wobei beispielsweise sein würde

$$[c'_{01}] = \frac{N'_{01}}{N'_{01} + N'_{02} + N'_{121} + N'_{122} + N'_{11} + N'_{12} + N'_{21} + N'_{22} + \cdots}$$

und ähnlich die anderen Concentrationen. Wenn wir statt der Concentrationen deren reciproke Werthe nehmen, so ist beispielsweise

175) $$\frac{1}{[c'_{01}]} = \frac{1}{c'_{01}} + \frac{1}{c'_{02}}\frac{N'_{02}}{N'_{01}}, \quad \frac{1}{[c'_{02}]} = \frac{1}{c'_{02}} + \frac{1}{c'_{01}}\frac{N'_{01}}{N'_{02}}$$

u. s. f. Wir betrachten den einfachen Fall, dass jede Lösung nur zwei Dissociationsproducte besitzt, die auch nur aus je zwei Molekeln bestehen, dann ist

176_1) $$\frac{[c'_{11}]^2}{[c'_{121}]} = [K_1], \quad K_1 = \frac{c'_{11}{}^2}{c'_{121}}; \quad \frac{[c'_{12}]^2}{[c'_{122}]} = [K_2], \quad K_2 = \frac{c'_{12}{}^2}{c'_{122}}$$

oder

$$176_2) \qquad \frac{[N'_{11}]^2}{[N'][N'_{121}]} = [K_1], \quad K_1 = \frac{N'_{11}{}^2}{N'_{(1)} N'_{121}};$$
$$\frac{[N'_{12}]^2}{[N'][N'_{122}]} = [K_2], \quad K_2 = \frac{N'_{12}{}^2}{N'_{(2)} N'_{122}}.$$

$N'_{(1)}$, $N'_{(2)}$, $[N']$ sind die Gesammtmolekelnzahlen der beiden einzelnen Lösungen und ihres Gemisches. Da nun für isohydrische Lösungen die N des Gemisches den entsprechenden N der einzelnen Lösungen gleich sein sollen, so folgt

$$177) \qquad [K_1][N'] = K_1 N'_{(1)}, \quad [K_2][N'] = K_2 N'_{(2)},$$

wobei wir haben

$$N' = N'_{01} + N'_{02} + N'_{121} + 2N'_{11} + 2N'_{12}, \quad N'_{(1)} = N'_{01} + N'_{121} + 2N'_{11},$$
$$N'_{(2)} = N'_{02} + N'_{122} + 2N'_{12}.$$

Darin scheinen mir die wirklichen physikalischen Bedingungen der Isohydrie für den vorliegenden Fall zu bestehen, und sie sind auch rein physikalisch. Es folgt aus den obigen Gleichungen

$$178) \qquad \frac{[K_1]}{K_1} + \frac{[K_2]}{K_2} = 1.$$

In der ersten Form besagen die Bedingungsgleichungen, dass die die Grössen K der einzelnen Lösungen nach der Vermischung umgekehrt sich wandeln wie die Gesammtmolekelnzahlen; oder auch: die K der Lösungen, bezogen auf ihre Gesammtmassen, sind gleich den K ihrer Mischung, bezogen auf die Gesammtmasse der Mischung.

Im allgemeinen Fall haben wir

$$179) \quad \begin{cases} \dfrac{[N'_{11}]^{n'_{11}}[N'_{21}]^{n'_{21}}\dots[N'_{x1}]^{n'_{x1}}}{[N']^{n'_{11}+n'_{21}+\cdots+n'_{x1}-1}[N'_{121}]} = [K_1], \\ \dfrac{N'_{11}{}^{n'_{11}} N'_{21}{}^{n'_{21}}\dots N'_{x1}{}^{n'_{x1}}}{N'_{(1)}{}^{n'_{11}+n'_{21}+\cdots+n'_{x1}-1} N'_{121}} = K_1; \\ \dfrac{[N'_{12}]^{n'_{12}}[N'_{22}]^{n'_{22}}\dots[N'_{x2}]^{n'_{x2}}}{[N']^{n'_{12}+n'_{22}+\cdots+n'_{x2}-1}[N'_{122}]} = [K_2], \\ \dfrac{N'_{12}{}^{n'_{12}} N'_{22}{}^{n'_{22}}\dots N'_{x2}{}^{n'_{x2}}}{N'_{(2)}{}^{n'_{12}+n'_{22}+\cdots+n'_{x2}-1} N'_{122}} = K_2. \end{cases}$$

Wiederum sind alle N' einander gleich nach der Definition, und es folgt

$$180) \quad \begin{cases} N'^{n'_{11}+n'_{21}+\cdots+n'_{x1}-1}[K_1] = N'_{(1)}{}^{n'_{11}+n'_{21}+\cdots+n'_{x1}-1} K_1, \\ N'^{n'_{12}+n'_{22}+\cdots+n'_{x2}-1}[K_2] = N'_{(2)}{}^{n'_{12}+n'_{22}+\cdots+n'_{x2}-1} K_2, \end{cases}$$

welche auch ergeben

$$181) \qquad \frac{[K_1]}{K_1} + \frac{[K_2]}{K_2}$$
$$= \left(\frac{N'_{(1)}}{N'}\right)^{n'_{11}+n'_{21}+\cdots+n'_{x1}-1} + \left(\frac{N'_{(2)}}{N'}\right)^{n'_{12}+n'_{22}+\cdots+n'_{x2}-1}.$$

Diese Bedingungen müssen also erfüllt sein, wenn durch die Vermischung absolut gar nichts in dem Verhalten der Substanzen und ihrer Dissociationsproducte geändert werden soll, mögen die Lösungsmittel in beiden Lösungsmitteln identisch oder verschieden sein.

Wir wollen nun weiter annehmen, die beiden Lösungen hätten ein Dissociationsproduct, das zweite, gemeinschaftlich. Dann ziehen sich die betreffenden N in der Mischung zusammen, und während wir in den vereinzelten Lösungen — für den Fall zweier Producte und der Zerlegung nur je in zwei Molekel — haben $c'_{11} = c'_{21}$, $c'_{12} = c'_{22}$, gilt Aehnliches von den $[c]$ nicht mehr, doch ist $[c'_{21}] = [c'_{22}]$. Die Gleichungen 172) gehen hiernach über in

$$182_1) \qquad \frac{[c'_{11}]\,[c'_{21}]}{[c'_{121}]} = [K_1], \quad \frac{[c'_{12}]\,[c'_{22}]}{[c'_{122}]} = [K_2],$$

oder in

$$182_2) \qquad \frac{[N'_{11}]\,[N'_{21}]}{[N']\,[N'_{121}]} = [K_1], \quad \frac{[N'_{12}]\,[N'_{22}]}{[N']\,[N'_{122}]} = [K_2].$$

Zugleich ist wegen $N'_{11} = N'_{21}$, $N'_{12} = N'_{22}$

$$183) \qquad \frac{N'_{11}\,N'_{21}}{N'_{(1)}\,N'_{121}} = K_1, \quad \frac{N'_{12}\,N'_{22}}{N'_{(2)}\,N'_{122}} = K_2,$$

somit

$$184_1) \qquad \frac{N'_{(1)}}{[N']}\,\frac{[N'_{21}]}{N'_{21}} = \frac{[K_1]}{K_1}, \quad \frac{N'_{(2)}}{[N']}\,\frac{[N'_{22}]}{N'_{22}} = \frac{[K_2]}{K_2}.$$

$[N'_{21}]$ und $[N'_{22}]$ sind einander gleich und ausserdem gleich $N'_{21} + N'_{22}$, ausserdem ist $[N'] = N'_{(1)} + N'_{(2)}$, es ergiebt sich also auch

$$184_2) \qquad N'_{(1)}\,\frac{K_1}{[K_1]} + N'_{(2)}\,\frac{K_2}{[K_2]} = N'_{(1)} + N'_{(2)},$$

und weiter

$$184_3) \qquad N'_{21}\,\frac{[K_1]}{K_1} + N'_{22}\,\frac{[K_2]}{K_2} = N'_{21} + N'_{22},$$

endlich auch

$$184_4) \quad \frac{N'_{(1)}}{N'_{21}} \cdot \frac{N'_{21} + N'_{22}}{N'_{(1)} + N'_{(2)}} = \frac{[K_1]}{K_1}, \quad \frac{N'_{(2)}}{N'_{22}} \cdot \frac{N'_{21} + N'_{22}}{N'_{(1)} + N'_{(2)}} = \frac{[K_2]}{K_2}.$$

$$184_5) \qquad \frac{[c'_{21}]}{c'_{21}} = \frac{[K_1]}{K_1}, \quad \frac{[c'_{22}]}{c'_{22}} = \frac{[K_2]}{K_2},$$

zuletzt

$$184_6) \qquad \frac{[K_2]}{[K_1]}\,\frac{K_1}{K_2} = \frac{c'_{21}}{c'_{22}}.$$

Wären die entsprechenden K einander gleich oder wäre wenigstens die Grösse linker Hand gleich 1, so hätten wir

$$185) \qquad c'_{21} = c'_{22} = c'_{11} = c'_{12}.$$

Diese letzteren Beziehungen für isohydrische Lösungen sind zuerst

von Herrn Arrhenius[1]) aufgestellt worden und zwar auf Grund des van't Hoff'schen Gesetzes über verdünnte Lösungen, auf dem ja die Annahme über das thermodynamische Potential solcher Lösungen beruht. Sind $A H_{n'_{11}}$, $B H_{n'_{12}}$ zwei Substanzen, die in Wasser gelöst sich finden, sind die Volumina der Lösungen V_a, V_b, verbleiben ferner von der ersten Substanz a Grammmolekeln undissociirt, während die anderen α Molekeln sich in die n'_{11} Ionen H und das A spalten, gelten die Bezeichnungen b, β entsprechend für die andere Substanz, so ist für die einzelnen Lösungen zu Folge Gleichung 172)

$$186) \qquad K_a \frac{a}{V_a} = \left(\frac{n'_{11}\alpha}{V_a}\right)^{n'_{11}} \frac{\alpha}{V_a}, \qquad K_b \frac{b}{V_b} = \left(\frac{n'_{12}\beta}{V_b}\right)^{n'_{12}} \frac{\beta}{V_b}.$$

Die entsprechenden früheren Grössen K sind also von a, α, V_a, V_b unabhängig $\left(\frac{a}{V_a}, \frac{b}{V_b}\right.$ sind die Concentrationen der nicht dissociirten Substanzen, $\frac{n'_{11}\alpha}{V_a}$, $\frac{n'_{12}\beta}{V_b}$ die der n'_{11} bezw. n'_{12} Ionen H; $\frac{\alpha}{V_a}$, $\frac{\beta}{V_b}$ die der Ionen A bezw. $\left.B\right)$. Vermischen wir jetzt beide Lösungen, so setzt Arrhenius für isohydrische Lösungen, in denen also durch die Vermischung an den Dissociationen nichts geändert werden soll:

$$187) \qquad \begin{cases} K_a \dfrac{a}{V_a + V_b} = \left(\dfrac{n'_{11}\alpha + n'_{12}\beta}{V_a + V_b}\right)^{n'_{11}} \dfrac{\alpha}{V_a + V_b}, \\ K_b \dfrac{b}{V_a + V_b} = \left(\dfrac{n'_{11}\alpha + n'_{12}\beta}{V_a + V_b}\right)^{n'_{12}} \dfrac{\beta}{V_a + V_b}. \end{cases}$$

In diesen Ansätzen aber steckt bereits die Annahme, dass die Grössen K in der Mischung der Lösungen keinen anderen Werth haben als in den Lösungen selbst. Die Vergleichung der Beziehungen unter 186) ergiebt dann

$$188) \qquad \frac{n'_{11}\alpha + n'_{12}\beta}{V_a + V_b} = \frac{n'_{11}\alpha}{V_a},$$

$$189) \qquad \frac{n'_{11}\alpha + n'_{12}\beta}{V_a + V_b} = \frac{n'_{12}\beta}{V_b},$$

somit

$$190) \qquad \frac{n'_{11}\alpha}{V_a} = \frac{n'_{12}\beta}{V_b},$$

und das entspricht eben der Gleichung 185). Unter gleicher Annahme hat sie auch Herr Planck[2]) abgeleitet. Indessen vermag ich sie nur unter dieser Annahme zu verificiren, die an sich für Isohydrie nicht erforderlich und wohl auch physikalisch sich nicht ohne Weiteres be-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 284 (1888). — [2]) Lehrbuch der Thermodynamik, S. 242.

gründen lässt, schon weil sie zu äusserlich aussieht. In der Erfahrung aber hat sie sich bewährt und soweit das geschehen ist, mag auch in der That für diesen Fall eines gemeinsamen Dissociationsproductes

191) $$\frac{[K_2]}{K_2} = \frac{[K_1]}{K_1}$$

sein. Allgemein kann das kaum zutreffen [1]).

Wenn die betreffenden n nicht gleich 1 sind, so wandeln sich die Gleichungen 182) und 183) entsprechend um und die Gleichungen 184_1) und 184_3) gehen über in

192_1) $$\left(\frac{N'_{(1)}}{[N']}\frac{[N'_{21}]}{N'_{21}}\right)^{n'_{11}+n'_{21}-1} = \frac{[K_1]}{K_1}, \quad \left(\frac{N'_{(2)}}{[N']}\frac{[N'_{22}]}{N'_{22}}\right)^{n'_{12}+n'_{22}-1} = \frac{[K_2]}{K_2},$$

oder

192_2) $$\left(\frac{[c'_{21}]}{c'_{21}}\right)^{n'_{11}+n'_{21}-1} = \frac{[K_1]}{K_1}, \quad \left(\frac{[c'_{22}]}{c'_{22}}\right)^{n'_{12}+n'_{22}-1} = \frac{[K_2]}{K_2},$$

woraus noch folgt

193) $$\frac{[K_2]^{n'_{12}+n'_{22}-1}}{[K_1]^{n'_{11}+n'_{21}-1}}\frac{K_1^{n'_{11}+n'_{21}-1}}{K_2^{n'_{12}+n'_{22}-1}} = \frac{c'_{21}}{c'_{22}},$$

eine Gleichung, die nur dann zu den Beziehungen 185) führt, wenn die K nicht bloss in dem durch 191) gegebenen Verhältnis zu einander stehen, sondern entsprechend gleich sind. Die Arrhenius'sche Formel ist also nicht allgemein gültig.

Die Ausdehnung auf den Fall, dass von den Zersetzungsproducten mehr als zwei übereinstimmen, hat noch kein besonderes Interesse und ist im Uebrigen so einfach, dass sie übergangen werden darf.

Wenn die Lösungen nicht isohydrisch sind, so lässt sich allgemein nichts voraussagen, wenn man nicht weiss, wie sie sich gegenseitig beeinflussen. Ein Fall jedoch hat besonderes Interesse, nämlich wenn die Lösungsmittel auf die gegenseitigen Substanzen nach der Vermischung so dissociirend wirken, wie es etwa bei jeder Lösung nach vorgenommener Verdünnung der Fall sein würde. Hätten wir etwa nach der unter 117_2) gemachten Hypothese

194) $$(N'_{121}) - N'_{121} = B_1 N'^{a_1}_{01}, \quad (N'_{122}) - N'_{122} = B_2 N'^{a_2}_{02}$$

und dementsprechend

195) $$[(N'_{121})] - [N'_{121}] = [B_1][N'_{01}]^{[a_1]}, \quad [(N'_{122})] - [N'_{122}] = [B_2][N'_{02}]^{[a_2]},$$

so wäre zunächst, da unter allen Umständen die Gleichungen bestehen

$$[(N'_{121})] = (N'_{121}), \quad [(N'_{122})] = (N'_{122}),$$

falls — was vor allem interessirt — beide Lösungen das nämliche Lösungsmittel besitzen, so dass

---

[1]) Hierauf scheint auch Herr A. Noyes hinzudeuten, Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 162 (1893).

$$[N'_{01}] = [N'_{02}] = N'_{01} + N'_{02}; \quad [a_1] = a, [a_2] = a_2;$$
$$[B_1] = B_1, [B_2] = B_2$$

ist, nach 195)

$$196_1) \quad \begin{cases} [N'_{121}] = N'_{121} + B_1 [N'^{a_1}_{01} - (N'_{01} + N'_{02})^{a_1}], \\ [N'_{122}] = N'_{122} + B_2 [N'^{a_2}_{02} - (N'_{01} + N'_{02})^{a_2}]. \end{cases}$$

Mittelst der bekannten Beziehungen ergeben sich dann die Werthe der anderen N, und dann können die Gleichungen unter 179) auch hier angewendet werden. Bei stark verdünnten Lösungen wird man $a_1 = a_2 = 1$ ansetzen dürfen. Alsdann hat man

$$196_2) \quad [N'_{121}] = N'_{121} - B_1 N'_{02}, \quad [N'_{122}] = N'_{122} - B_2 N'_{01},$$

und für den Fall der Zerlegung in nur zwei Molekeln

$$197) \quad \begin{cases} [N'_{11}] = N'_{11} + B_1 N'_{02}, [N'_{21}] = N'_{21} + B_1 N'_{02}; \\ [N'_{12}] = N'_{12} + B_3 N'_{01}, [N'_{22}] = N'_{22} + B_2 N'_{01}. \end{cases}$$

Die weitere Rechnung für diesen einfachen Fall, sowie für die allgemeineren Fälle darf ich hier unterlassen, sie bietet zwar verwickelte Formeln, aber nicht die geringste Schwierigkeit. Ueberhaupt sind die Rechnungen wie für isohydrische Lösungen zu führen, wenn man nur an Stelle der eigentlichen Molekelnzahlen der ursprünglichen Lösungen, die in der angegebenen oder in anderer Weise ermittelten setzt, z. B. statt N'_{121}, N'_{122} die $N'_{121} - B_1 N'_{02}$, $N'_{122} - B_2 N'_{01}$, statt N'_{11}, N'_{12} die $N'_{11} + B_1 N'_{02}$, $N'_{12} + B_2 N'_{01}$ u. s. f., so, als ob man bei der Lösung soviel Lösungsmittel hinzugefügt hätte, bis die betreffenden Dissociationen die Lösungen isohydrisch gemacht haben.

f) Löslichkeits- und Dissociationsbeeinflussung.

Die vereinfachende Annahme, dass nämlich $[a_0] = a_1$, $[a_2] = a_2$, $[B_1] = B_1$, $[B_2] = B_2$ sein soll, bedeutet, dass die Substanzen nach der Vermischung ihrer Lösungen sich gegenseitig nicht beeinflussen sollen, sondern jede Substanz sich in der betreffenden Quantität Lösungsmittel so verhalten soll, als wäre die andere nicht vorhanden. Dahin gehört offenbar der Fall isohydrischer Lösungen nicht, denn für sie sind die B überhaupt Null, d. h. jede Substanz hemmt die Dissociation der anderen, die vielleicht angesichts der grösseren Menge Lösungsmittel nach der Vermischung noch eintreten würde. Ebenso wenig gehören hierher die Fälle, in denen die B zwar von Null verschieden sind, aber, mit oder ohne die a, von den betreffenden Werthen in den einzelnen Lösungen abweichen. Das giebt das grosse Capitel der Löslichkeits- und Dissociationsbeeinflussungen, welches theoretisch zuerst von Herrn Nernst bearbeitet worden ist [1]). Der am übersichtlichsten zu behandelnde Fall ist der gesättigter Lösungen, welche gleich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 373 (1889) und a. a. O.

wohl zu den verdünnten Lösungen gehören können, wenn die betreffenden Substanzen in dem gegebenen Lösungsmittel nur schwer löslich sind. Einige Angaben hierüber finden sich schon in Bd. II, S. 449 und a. a. O. Ich führe hier noch vollständigere Zahlen von Arthur A. Noyes um so lieber an, als dadurch die Eintönigkeit der langen mathematischen Entwickelung angenehm unterbrochen wird [1]). Er findet, dass die Löslichkeit des Thalliumchlorürs (TlCl) in Wasser von Kalium-, Natriumchlorid und Ammoniumchlorid (KCl, NaCl, NH_4Cl) in fast gleicher Weise beeinflusst wird und giebt dafür folgende Zahlenwerthe:

Concentration des Zusatzes	0	0,025	0,05	0,1	0,2	0,8
Löslichkeit von TlCl	0,01612	0,00872	0,00592	0,00397	0,00269	0,00170

Man sieht, dass die Löslichkeit des Thalliumchlorürs erheblich abnimmt mit wachsender Concentration des Zusatzes, aber nicht diesem proportional, sondern viel langsamer, als diese ansteigt. Ebenso wirken auf das gleiche Salz die Chloride $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$ in fast gleicher Weise; ein Zusatz von 0,025 Proc. derselben bringt die Löslichkeit von TlCl herab auf 0,00901, nach Zusätzen von 0,05, 0,1, 0,2 geht die Löslichkeit zurück auf 0,00620, 0,00417, 0,00283. Die Differenzen gegen die Angaben für die früheren Chloride betragen 0,00029, 0,00028, 0,00020, 0,00014, fallen also mit wachsender Concentration der Chloride, als ob bei ganz hoher Concentration des Zusatzes der Einfluss all dieser Substanzen der nämliche ist. Der Einfluss von Cadmiumchlorid, $CdCl_2$, ist noch geringer als der der zuletzt genannten Chloride, bei Zusätzen von 0,025, 0,05, 0,1, 0,2 ergaben sich Löslichkeiten des TlCl zu 0,01040, 0,0780, 0,00578, 0,00427. Die Differenzen gegen die Zahlen für die letzt genannten Chloride betragen 0,00139, 0,00160, 0,00161, 0,00144; diese sind, wenn sie nicht erst ansteigen und dann fallen, regellos vertheilt. Aehnliche Ergebnisse wurden für die Löslichkeit des Bleichlorids, $PbCl_2$, in Gegenwart der schon genannten Chloride ermittelt, sie nahm stets ab mit wachsender Concentration des Zusatzes, wie folgende Tabelle zeigt.

Zusatz	Concentration des Zusatzes 0	0,05	0,1	0,2
	Löslichkeit von $PbCl_2$ in Wasser			
HCl	0,0777	0,0479	0,0324	0,0193
KCl	0,0777	0,0482	0,0341	0,0219
$MgCl_2$	0,0777	0,0503	0,0350	—
$CaCl_2$	0,0777	0,0503	0,0355	0,0219
$MnCl_2$	0,0777	0,0501	0,0349	0,0217
$CdCl_2$	0,0777	0,0601	0,0480	0,0355

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 603 (1892).

Die gleiche Substanz $PbCl_2$ zeigt bei Zusatz von Quecksilberchlorid und Bleinitrat, im Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen die zuerst genannten Chloride, eine Löslichkeitsvergrösserung. Die Löslichkeit steigt bei Zusatz von 0,1 HCl_2 auf 0,0992, bei Zusatz von 0,2 $Pb(NO_3)_2$ auf 0,0832. Also die Richtung des Einflusses hängt von der Natur des Zusatzes ab.

Herr Nernst selbst macht noch folgende Angaben für die Löslichkeit des Silberacetats in Gegenwart von Natriumacetat und Silbernitrat:

Zusatz $NaH_3C_2O_2$	0	0,061	0,119	0,230
Löslichkeit von $AgH_3C_2O_2$.	0,0603	0,0392	0,0280	0,0208
Zusatz $AgNO_3$	0	0,061	0,119	0,230
Löslichkeit von $AgH_3C_2O_2$.	0,0603	0,0417	0,0341	0,0195

Er fügt die Bemerkung hinzu, dass äquivalente Zusätze dieser Stoffe die Löslichkeit fast gleich stark herabdrücken.

Zuletzt führe ich noch eine Tabelle nach H. Morse [1]) an, aus der erhellt, wie verschieden der Einfluss eines Zusatzes auf die Löslichkeit selbst chemisch nahe stehender Salze ist. Es handelt sich um die Löslichkeit der Silberhalogene in Wasser bei Gegenwart von Quecksilbernitrat:

Grammmolekel $Hg(NO_3)_2$ im Liter	Löslichkeit bei 25° C. AgCl		AgBr		AgJ	
	Gramm in Liter	Grammmolekel in Liter	Gramm in Liter	Grammmolekel in Liter	Gramm in Liter	Grammmolekel in Liter
1,000	6,896	0,048 10	6,878	0,036 60	25,160	0,107 00
0,1000	2,000	0,013 95	1,640	0,008 73	2,730	0,011 61
0,050	1,310	0,009 14	1,200	0,006 39	1,737	0,007 40
0,025	0,990	0,006 90	0,863	0,004 59	1,118	0,004 76
0,0125	0,715	0,004 99	0,618	0,003 29	0,841	0,003 58
0,0100	0,620	0,004 32	0,575	0,003 06	0,800	0,003 40

Ausserdem zeigt die Tabelle, dass das Quecksilbernitrat die Löslichkeit verstärkt, wie es das Quecksilberchlorid bei dem Bleichlorid that. Aber das Verhalten gegenüber den verschiedenen Salzen ist ein recht verschiedenes.

Da es sich um gesättigte Lösungen handeln soll, also der Einfluss fremder Substanz sich in einem Ausfallen oder in einer Aufnahme gelöster Substanz äussern muss, haben wir die Lösung in Berührung mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 717 (1902).

der in ihr gelösten Substanz, für deren Löslichkeit die fremden Substanzen in Betracht kommen sollen, zu behandeln. Die Lösung enthalte also zwei gelöste Substanzen, deren jede sich zum Teil in je zwei Molekelnarten dissociirt. Die eine Substanz soll schwer löslich, die andere in geringer Menge vorhanden sein, wie in einem Falle der zuletzt angeführten Versuche von Morse etwa Silberbromat und Quecksilbernitrat, die sich in Ag, BrO_3 und in $Hg, (NO_3)_2$ zersetzen und von denen das Silberbromat in Wasser schwer löslich ist. Die Lösung stehe in Berührung mit reinem Silberbromat, für welches wir die Bezeichnungen in runde Klammern setzen und es werde ihr eine gewisse Menge Quecksilbernitrat zugeführt. Zunächst muss die Lösung für sich in Gleichgewicht sein. Das giebt die uns schon bekannten Bedingungen unter 171). Sodann muss Gleichgewicht gegen das äussere Silberbromat bestehen. Indem wir auf letzteres die Indices 121, 11, 21 anwenden, haben wir, da die Menge Lösungsmittel sich nicht ändert, indem mit $\delta(M_{121})$ die in die Lösung dringende Menge Silberbromat bezeichnet wird,

$$\Phi'_{121}\delta M'_{121} + \Phi'_{11}\delta M'_{11} + \Phi'_{21}\delta M'_{21} + \Phi'_{122}\delta M'_{122} + \Phi'_{12}\delta M'_{12} + \Phi'_{22}\delta M'_{22} - (\Phi_{121})\delta(M_{121}) = 0.$$

Es sei die hinzugefügte Menge Quecksilbernitrat $\delta(M_{122})$, von ihr hängt alles andere ab. Zunächst kann sich diese Menge selbst zum Theil dissociiren, sodann übt sie einen Einfluss auf die Dissociation und die Löslichkeit des Silberbromats. Letzteres kommt zum Vorschein, indem eine Menge $\delta(M_{121})$ Silberbromat weiter in die Lösung geht, oder aus der Lösung ausfällt. Der Einfachheit halber nehmen wir an, diese sei proportional der zugeführten Menge Quecksilbernitrat, setzen also

198) $$\delta(M_{121}) = \lambda \frac{m'_{121}}{m'_{122}} \delta(M_{122}).$$

Dann kommen die Dissociationen. Für diese nehmen wir gleichfalls die einfachsten Hypothesen

199) $$\delta(M_{121}) - \delta M'_{121} = \alpha\delta(M_{121}), \quad \delta(M_{122}) - \delta M'_{122} = \beta\delta(M_{122}).$$

In Folge 198) wird daher

$$\lambda \frac{m'_{121}}{m'_{122}} \delta(M_{122}) - \delta M'_{121} = \alpha\lambda \frac{m'_{121}}{m'_{122}} \delta(M_{122}),$$

also

200) $$\delta M'_{121} = \lambda \frac{m'_{121}}{m'_{122}} (1-\alpha)\,\delta(M_{122}), \quad \delta M'_{122} = (1-\beta)\,\delta(M_{122}),$$

und

201) $$\delta M'_{122} - \delta M'_{121} = \left((1-\beta) - \lambda \frac{m'_{121}}{m'_{122}} (1-\alpha)\right) \delta(M_{122}).$$

Sodann in Folge der bekannten Beziehungen

$$202)\quad \begin{cases} \delta M'_{11} = \dfrac{n'_{11} m'_{11}}{m'_{122}} \alpha \lambda \delta (M_{122}), & \delta M'_{21} = \dfrac{n'_{21} m'_{21}}{m'_{122}} \alpha \lambda \delta (M_{122}); \\ \delta M'_{12} = \dfrac{n'_{12} m'_{12}}{m'_{122}} \beta \delta (M_{122}), & \delta M'_{22} = \dfrac{n'_{22} m'_{22}}{m'_{122}} \beta \delta (M_{122}). \end{cases}$$

Nach alledem geht die Gleichgewichtsbedingung über in

$$203)\quad \lambda \frac{m'_{121}}{m'_{122}} (1-\alpha) \Phi'_{121} + \frac{\alpha \lambda}{m'_{122}} (n'_{11} m'_{11} \Phi'_{11} + n'_{21} m'_{21} \Phi'_{21})$$

$$+ (1-\beta) \Phi'_{122} + \frac{\beta}{m'_{122}} (n'_{12} m'_{12} \Phi'_{12} + n'_{22} m'_{22} \Phi'_{22}) - \lambda \frac{m'_{121}}{m'_{122}} (\Phi_{121}) = 0,$$

woraus wegen der Gleichungen 171) folgt

$$204)\quad \lambda m'_{121} \Phi'_{121} + m'_{122} \Phi'_{122} - \lambda m'_{121} (\Phi_{121}) = 0.$$

In dieser Beziehung ist deutlich der Einfluss des Quecksilbernitrats, um bei dem Beispiel zu bleiben, auf das Silberbromat ausgesprochen. Da es sich in Bezug auf beide Substanzen um verdünnte Lösung handelt, führen wir die bekannten Potentialausdrücke ein und erhalten

$$205)\quad \lambda (\overline{R} \log c'_{121} - \varphi'_{121}) + (\overline{R} \log c'_{122} - \varphi'_{122}) = \frac{\lambda}{\vartheta} m'_{121} (\Phi_{121}),$$

und indem wir setzen

$$206)\quad \frac{1}{\overline{R}} \left(\lambda \varphi'_{121} + \varphi'_{122} + \frac{\lambda}{\vartheta} m'_{121} (\Phi_{121}) \right) = - \log (K_{12}),$$

ergiebt sich

$$207)\quad c'^{\lambda}_{121} c'_{122} = \frac{1}{(K_{12})}.$$

Die Gleichungen 172) müssen hier wegen 202) lauten

$$208)\quad \begin{cases} c'^{n'_{11}+n'_{21}}_{11} = \left(\dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\right)^{n'_{21}} c'_{121} K_1, & c'^{n'_{11}+n'_{21}}_{21} = \left(\dfrac{n'_{21}}{n'_{11}}\right)^{n'_{11}} c'_{121} K_1; \\ c'^{n'_{12}+n'_{22}}_{12} = \left(\dfrac{n'_{12}}{n'_{22}}\right)^{n'_{22}} c'_{122} K_2, & c'^{n'_{12}+n'_{22}}_{22} = \left(\dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\right)^{n'_{12}} c'_{122} K_2. \end{cases}$$

Zwischen den sechs Concentrationen bestehen fünf Beziehungen, eine Concentration muss also gegeben sein, ausserdem muss man für jede Concentration die Grösse

$$209)\quad \lambda = \frac{\delta (M_{121})}{\delta (M_{122})} \frac{m'_{122}}{m'_{121}} = \frac{\delta (N_{121})}{\delta (N_{122})}$$

kennen, welche das Gesetz für die Beeinflussung der Löslichkeit der einen Substanz durch die andere feststellt. Wenn aber λ und c'_{122} bekannt sind, so vermag man in jedem Falle den Grad der Dissociationen zu berechnen, d. h. die Kenntniss der Löslichkeitsbeeinflussung durch eine in der Lösung befindliche Substanz gestattet auch die Dissociationen zu ermitteln. Erforderlich ist freilich noch die Kenntniss der

Grössen K_1, K_2 und auch die der Grösse (K_{12}). Letztere hängt ausser von der Beschaffenheit der Substanzen auch noch von der Grösse λ ab; ist diese nicht constant, so darf auch (K_{12}) nicht als constant angesehen werden. Ausserdem sind alle K auf die Gesammtlösung selbst zu beziehen, nicht etwa auf gesonderte Lösungen mit nur je einer der Substanzen (die Buchstaben hätten in eckige Klammern gesetzt werden müssen, was nur der bequemeren Schreibweise halber nicht geschehen ist). Bei diesen so überaus verwickelten Verhältnissen, die noch dazu meist nicht streng genug beachtet werden, ist es nicht zu verwundern, wenn die aus Löslichkeitsbeeinflussungen berechneten Dissociationen mit den nach anderen Methoden ermittelten oft so schlecht übereinstimmen. In den Controversen, die sich hierüber vielfach erhoben haben, dürften beide Theile Recht haben, der eine, der den aus Löslichkeitsbeeinflussungen ermittelten Dissociationen keinen so hohen Werth gegenüber den nach anderen Methoden gefundenen zuschreibt, der andere, wenn er die Gründe dafür zurückweist [1]).

Es war bis jetzt angenommen, dass die beiden in Lösung befindlichen Substanzen kein Zersetzungsproduct gemeinschaftlich haben, wenn das nicht zutrifft, sondern etwa die durch die Indices 21 und 22 charakterisirten Producte von gleicher Art sind, so bleibt gleichwohl die Gleichung 207) bestehen, die Gleichungen 208) aber wandeln sich in die Form der Gleichungen 172) um, worüber nichts besonderes zu bemerken ist.

Die von Herrn Nernst aufgestellte Theorie hat selbstverständlich die gleichen Grundlagen, wie die hier vorgetragene, die, soviel ich weiss, noch nicht bekannt ist, sie macht aber von vornherein von vereinfachenden Annahmen Gebrauch und ist darum auch viel einfacher.

Aus der Ableitung der Gleichungen unter 82_1) u. f. erhellt, dass, wenn eine Substanz ganz und gar in ihre Ionen zerfällt, also die Grössen c'_{12}, Φ'_{12} nicht in Betracht kommen, man hat

$$210) \qquad c_1'^{n'_1} c_2'^{n'_2} = K,$$

wobei in der Gleichung 81) für K das φ'_{12} enthalten sein darf. Also wird für den Fall $n'_1 = n'_2$, $c'_1 = c'_2 = c'$

$$211) \qquad c'^2 = K.$$

Von dieser Gleichung, die selbstverständlich auch gilt, wenn die Lösung mit Bezug auf die betreffende Substanz gesättigt ist, geht Nernst aus. Setzt man nämlich zu der Lösung eine andere Substanz in der Concentration x zu, die mit ihr ein Ion gemein hat und die gleichfalls ganz in ihre Ionen zerfällt, so geht c'^2 über in $c'_x(c'_x + x)$, wo c'_x den jetzigen Werth von c' bezeichnet. Indem nun angenommen wird, dass dadurch K keine Aenderung erfährt, wird hiernach, da die Lösung

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 613 (1890); 12, 162 (1893).

gesättigt bleibt, und die Sättigung sich auf jedes Ion bezieht, also auch auf das gemeinsame, gemäss 172) gesetzt

212) $$c_x' (c_x' + x) = c'^2.$$

Wenn keine vollständige Dissociation vorhanden ist, so wird weiter angenommen, dass die „inactiven" Molekeln der gelösten Substanz nicht in Frage kommen, es werden also die Grössen nur auf die „activen" Molekeln bezogen und demgemäss alle mit den zugehörigen Activitätscoëfficienten (S. 14) multiplicirt. Sind diese Coëfficienten in der betreffenden Lösung $\alpha_x, \alpha', \alpha_0$, so geht hiernach die letzte Formel über in

213_1) $$\alpha_x c_x' (\alpha_x c_x' + \alpha' x) = \alpha_0^2 c'^2.$$

Das ist die Nernst'sche Beziehung für die Beeinflussung der Löslichkeit einer Substanz durch eine andere bei einem gemeinsamen Ion. Sie besagt, dass in Folge der hinzugekommenen Ionen einer Art so viele Ionen beider Art jener Substanz sich wieder vereinigen und ausfallen, bis der Rest dieser Ionen zusammen mit den hinzugekommenen der Bedingung, die für die Ionen der gelösten Substanz allein besteht, genügen. Nun besagt ferner die Gleichung 182) und ebenso die Nernst'sche obige Beziehung, dass Gleichgewicht besteht, wenn die undissociirte Substanz und das Product der Ionenmengen, die zu Paaren Molekeln dieser Substanz zusammensetzen können, einander proportional sind. Im Falle der „Sättigung" ist nun eine dieser Grössen constant, also muss es auch die andere sein, und hieraus schliesst Herr Noyes[1]), dass die Nernst'sche Gleichung auch durch eine Gleichung ersetzt werden kann, welche ausspricht, dass die inactiven Mengen vor und nach dem Zusatz des beeinflussenden Stoffes gleich sind, und er stellt die Beziehung auf

214_1) $$c_x' (1 - \alpha_x) = c' (1 - \alpha_0),$$

welche ebenfalls, für sich allein, die Beeinflussung regeln soll. Es ist schon nicht ganz leicht, der Nernst'schen Deduction zu folgen, diese Ableitung aber bietet noch erheblichere Schwierigkeiten, denn was bedeutet eigentlich „Sättigung" bei einer Lösung, in der die betreffende Substanz sich zum Teil dissociirt hat. Spielt bei dieser Sättigung nur der undissociirte Theil eine Rolle, oder kommen die Dissociationsproducte auch in Frage? Die Ungewissheit dieser Aussagen zusammen mit der Annahme der Unveränderlichkeit der Grösse K setzen den Werth ihrer Theorien etwas herab. Dieses wird noch klarer, wenn man den Satz betrachtet, den Herr Noyes als Grundlage seiner Gleichung 214_1) angiebt, und welcher behauptet:

„In einer gesättigten Lösung von einem theilweise dissociirten Stoffe bleibt der undissociirte Antheil desselben unverändert, auch wenn ein anderer dissociirter Stoff zugesetzt wird."

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 241 (1890).

Wie ist es, wenn der Stoff keine Dissociation erfährt, indem er in keinem Falle active Molekeln besitzt, für ihn $\alpha = \alpha_0 = 0$ ist? Solche Stoffe giebt es doch, für sie wäre $c'_x = c'$, sie würden durch den Zusatz anderer Stoffe überhaupt nicht in ihrer Löslichkeit beeinflusst. Das entspricht aber nicht der Erfahrung. Immerhin kann die Nernst'sche Theorie als brauchbare Annäherung betrachtet werden, so lange die strengere Theorie sich eben noch nicht anwenden lässt. Sie hat sich auch in vielen Fällen bewährt.

Da sie jedoch unter allen Umständen $c'_x \leqq c'$ ergiebt, ist sie auf solche Substanzen zu beschränken, deren Löslichkeit durch die Gegenwart anderer Stoffe herabgesetzt wird; findet Erhöhung der Löslichkeit statt, wie in einigen der mitgetheilten Beispiele, so kann diese Nernst'sche Theorie keine Rechenschaft von den Vorgängen geben. Die allgemeine, oben aus einander gesetzte Theorie ist davon unabhängig, da λ beliebig positiv oder negativ sein mag.

Indem man die bequemeren Bezeichnungen von Nernst selbst benutzt, für c'_x, c', α_x schreibt m, m_0, α, erhält man

$213_2)$ $\alpha m\,(\alpha m + \alpha' x) = \alpha_0^2 m_0^2$, nach Nernst.

$214_2)$ $m\,(1 - \alpha) = m_0\,(1 - \alpha_0)$, „ Noyes.

Aus gewissen Erfahrungen, die über die Activitätscoëfficienten vorliegen, schliesst Nernst, dass man in vielen Fällen $\alpha = \alpha'$ annehmen darf, dann geht die erste dieser Gleichungen über in

$213_3)$ $\alpha^2 m\,(m + x) = \alpha_0^2 m_0^2$.

Nernst selbst hat seine Formel an den Ergebnissen eigener Versuche, die vorhin mitgetheilt sind, geprüft. Es folgt aus dieser Formel durch Auflösung nach m

$$m = -\frac{x}{2} + \sqrt{m_0^2 \left(\frac{\alpha_0}{\alpha}\right)^2 + \frac{x^2}{4}}.$$

Wie man zu den Werthen α gelangt, wird später angegeben werden, er erhält aber:

x	m beobachtet bei Zusatz von			m berechnet
	$NaH_3C_2O_2$	$AgNO_3$	Mittel	
0,061	0,0392	0,0417	0,0404	0,0393
0,119	0,0280	0,0341	0,0310	0,0285
0,230	0,0208	0,0195	0,0201	0,0190

Auch Herr Noyes hat die Nernst'sche Formel an mehreren Beobachtungsreihen geprüft, und in einigen Fällen gute Uebereinstimmung mit den unmittelbaren Ermittelungen festgestellt, wie überhaupt über diese Formel eine nicht unbeträchtliche Zahl von Untersuchungen vorliegen, die sie, wie bemerkt, als angenähert brauchbar darthun.

Da die Activitätscoëfficienten die Concentrationen der activen (zersetzbaren, aber noch unzersetzt gedachten) Molekeln angeben, messen sie den Dissociationsgrad. Ist nun, wie Nernst annimmt, $\alpha = \alpha'$, so geht die Gleichung 213_2), wie bemerkt, über in

$$\alpha^2 m\,(m + x) = \alpha_0^2 m_0^2,$$

woraus folgt

$$\alpha = \frac{\alpha_0 m_0}{\sqrt{m\,(m + x)}},$$

und wenn man $\alpha_0 m_0$ mit Gleichung 214_2) eliminirt,

215) $$\alpha = \frac{m_0 - m}{x}\left(1 + \sqrt{1 + \frac{x}{m}}\right).$$

α ist die Dissociation auch der zugesetzen Substanz, jedoch in der Lösung, der man diese Substanz zugesetzt hat, die zu α gehörige Concentration y dieser Substanz in reinem Lösungsmittel ergiebt sich aus der nach 213_2) gebildeten Formel

$$\frac{x\,\alpha^2\,(m + x)}{x\,(1 - \alpha)} = \frac{y^2\,\alpha^2}{y\,(1 - \alpha)},$$

d. h.

216) $$y = x + m,$$

was angesichts der gemachten Annahmen auch von vornherein klar war.

Diese Gleichung 215) hat zuerst Noyes [1]) benutzt, um den Dissociationsgrad einer Substanz aus der Beeinflussung ihrer Löslichkeit durch eine andere zu berechnen. Ich komme auf seine Ergebnisse später zurück.

Wenn die Lösung mit Bezug auf die zugesetzte Substanz ebenfalls gesättigt sein und bleiben soll, haben wir es mit gegenseitiger Beeinflussung zu thun. Entsprechend der Formel 204_1) unserer Theorie gilt dann noch die Gleichung unter Einführung einer λ entsprechenden Grösse μ

217_1) $$m'_{121}\,\Phi'_{121} + \mu\,m'_{122}\,\Phi'_{122} - \mu\,m'_{121}\,(\Phi_{122}) = 0.$$

Setzt man analog Gleichung 206)

217_2) $$\frac{1}{\bar{R}}\left(\mu\,\varphi'_{122} + \varphi'_{121} + \frac{\mu}{\vartheta}\,m'_{122}\,(\Phi_{122})\right) = -\,log\,(K_{21}),$$

so ergiebt sich als Gegengleichung zu 207)

218) $$c'^{\alpha}_{122}\,c'_{121} = \frac{1}{log\,(K_{21})},$$

und dabei ist entsprechend 209)

219) $$\mu = \frac{\delta\,(M_{122})}{\delta\,(M_{121})}\,\frac{m'_{121}}{m'_{122}} = \frac{\delta\,(N_{122})}{\delta\,(N_{121})}.$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 259 (1890); 11, 602 (1892).

Keinesfalls ist man nun berechtigt, durch Vergleichung der letzten Beziehung mit der entsprechenden unter 209) für λ zu schliessen, dass $\mu = \frac{1}{\lambda}$ sein muss. Es kann ein Stoff A einen Stoff B nach einem ganz anderen Gesetz beeinflussen, als er seinerseits von ihm beeinflusst wird. Wie λ und μ zusammenhängen mögen, lässt sich also von vornherein nicht angeben. Ausserdem wird auch (K_{21}) eine andere Grösse sein wie (K_{12}), denn die Definitionsgleichungen enthalten lauter Grössen, die nicht mit einander übereinzustimmen brauchen, namentlich stehen in ihnen die Potentiale einmal (Φ_{121}), das andere Mal (Φ_{122}), die, da die Stoffe beliebig sind, von einander ganz verschiedene sein können.

Nach Nernst's Theorie setzt Herr Noyes für diesen Fall die Gleichung 213_3) doppelt an, für den einen Stoff wie für den anderen, nämlich

220)
$$\begin{cases} m\,\alpha^2\,(m + m') = m_0^2\,\alpha_0^2, \\ m'\,\alpha^2\,(m + m') = m_0'^2\,\alpha_0'^2. \end{cases}$$

Hier ist die Verschiedenheit der K berücksichtigt. Er zieht aus diesen Gleichungen einen interessanten Schluss, nämlich durch Division erhält man

221)
$$\frac{m}{m'} = \frac{m_0^2\,\alpha_0^2}{m_0'^2\,\alpha_0'^2}.$$

„Das heisst, die Löslichkeit jedes Salzes in der gemeinsamen Lösung ist dem Quadrat des dissociirten Anteils, der durch reines Wasser gelösten Menge proportional. Da nun die Dissociation sich langsamer als der Gehalt ändert, so wird die Löslichkeit des löslicheren Salzes verhältnissmässig weniger vermindert.“ Er führt zur Bestätigung eine Reihe von Beobachtungsergebnissen (anderer Forscher) an Salzpaaren an.

Salzpaare	Temperatur	Löslichkeit in reinem H_2O	Löslichkeit bei Gegenwart des anderen Salzes
KNO_3	40°	6,32	5,87
K_2SO_4	40°	1,60	0,66
$NaNO_3$	20°	10,3	10,4
$Ba(NO_3)_2$	20°	0,7	0,28
$NaNO_3$	20°	10,3	9,95
$Pb(NO_3)_2$	20°	3,37	2,32
NH_4NO_3	20°	25,0	21,7
NH_4Cl	20°	6,93	5,44
NH_4NO_3	16°	24,0	20,4
$NaNO_3$	16°	9,76	9,07

Auch ohne weitere Rechnung sieht man, dass die Ergebnisse jenen Schluss bestätigen.

Wenn die sich beeinflussenden Substanzen kein Ion gemeinsam haben, tritt an Stelle der Producte der Ionen, von zum Theil verschiedener Herkunft, das Quadrat der Ionen gleicher Herkunft. Alsdann sollte nach der Nernst'schen Theorie in der Erweiterung durch Noyes die Menge jedes Ions selbst erhalten bleiben. Haben also zwei Substanzen keine Ionen gemeinsam, so sollten sie sich in ihrer Löslichkeit überhaupt nicht beeinflussen. Wenn das gleichwohl geschieht, wie in mehreren der mitgetheilten Beispiele, so wird das durch chemische Einwirkungen der Substanzen, oder vielmehr ihrer Dissociationsproducte auf einander erklärt, wodurch neue Verbindungen entstehen, deren Löslichkeit nun in Frage kommt, wodurch aber gleichzeitig die Menge der nicht dissociirten und dissociirten ursprünglichen Substanzen verringert wird, so dass neue diesen Verlust ersetzende Mengen in Lösung gehen können.

So nimmt die Löslichkeit des Thalliumchlorürs bei Gegenwart von Kaliumnitrat zu; es soll aber dabei eine theilweise Umsetzung stattfinden, indem aus den Dissociationsproducten sich Chlorkalium und Thallonitrat bildet. Es geht Thalliumchlorür sammt Dissociationsproducten, sowie Kaliumnitrat ebenfalls mit Dissociationsproducten verloren und die Lösung ist an beiden Stoffen nicht mehr gesättigt. Diese Erklärung wird in sehr vielen Fällen zutreffend sein und wohl auch überhaupt in Fällen, in denen eine Vermehrung der Löslichkeit statt einer Verminderung, wie sie die Nernst'sche Theorie verlangt, beobachtet wird, ob in allen Fällen, scheint mir zweifelhaft; doch möchte man es gern zu Gunsten der eleganten Theorie annehmen, zumal der Bereich der Möglichkeiten hier ein so umfangreicher ist.

Ich will zum Schluss dieses formelreichen Abschnittes noch die Theorie der letzt erwähnten Vorgänge darlegen, weil daraus ein interessanter Schluss auf den Geltungsbereich der Nernst-Noyes'schen Theorie folgt. Es handelt sich also um zwei Substanzen in Lösung, mit verschiedenen Ionen, die sich wechselseitig zum Theil zu neuen Verbindungen vereinigen. An einer Substanz sei die Lösung gesättigt, stehe also mit dieser äusserlich in Berührung. Wir behalten alle früheren Bezeichnungen bei, für die neuen Verbindungen nehmen wir entsprechende überstrichene Buchstaben. Die Zahl der Dissociationsproducte sei immer nur je zwei. Sollen chemische Verbindungen möglich sein, so müssen die Zersetzungen nach gegenseitig äquivalenten Mengen geschehen. Die Verbindungen sollen zwischen Producten (11) und (12) einerseits und zwischen solchen (21) und (22) andererseits geschehen. Demgemäss charakterisiren wir die betreffenden überstrichenen Buchstaben durch die Indices 11, 12. Wir haben als Gleichgewichtsbedingung

$$222)\ \Phi'_{121}\delta M'_{121} + \Phi'_{11}\delta M'_{11} + \Phi'_{21}\delta M'_{21} + \Phi'_{122}\delta M'_{122} + \Phi'_{12}\delta M'_{12} + \Phi'_{22}\delta M'_{22} + \overline{\Phi}'_{11}\delta \overline{M}'_{11} + \overline{\Phi}'_{22}\delta \overline{M}'_{22} - (\Phi_{121})\delta(M_{121}) = 0.$$

Es bestehe eine Molekel von $\overline{M}'_{11}$ aus ν'_{11} Molekeln der Molekelart (11) und aus ν'_{12} Molekeln der Molekelart (12), und es enthalte $\overline{M}'_{11}$ insgesammt α_{11} Molekeln. Die gleichen Grössen seien für $\overline{M}'_{22}$ bezeichnet durch ν'_{21}, ν'_{22} und α_{22}, endlich mögen $\overline{m}'_{11}$, $\overline{m}'_{22}$ die Molekulargewichte dieser Verbindungen sein. Wir haben dann

$$223)\quad \begin{cases} \overline{M}'_{11} = \alpha_{11}\,\overline{m}'_{11}, \quad \overline{M}'_{22} = \alpha_{22}\,\overline{m}'_{22}, \quad \overline{N}'_{11} = \alpha_{11}, \quad \overline{N}'_{22} = \alpha_{22}, \\ \overline{m}'_{11} = \nu'_{11}\,m'_{11} + \nu'_{12}\,m'_{12}, \quad \overline{m}'_{22} = \nu'_{21}\,m'_{21} + \nu'_{22}\,m'_{22}, \end{cases}$$

und zugleich muss sein

$$224)\quad \begin{cases} N'_{11} = [(N'_{121}) - N'_{121}]\,n'_{11} - \alpha_{11}\,\nu'_{11}, \\ N'_{21} = [(N'_{121}) - N'_{121}]\,n'_{21} - \alpha_{22}\,\nu'_{21}, \\ N'_{12} = [(N'_{122}) - N'_{121}]\,n'_{12} - \alpha_{11}\,\nu'_{12}, \\ N'_{22} = [(N'_{122}) - N'_{122}]\,n'_{22} - \alpha_{22}\,\nu'_{22}. \end{cases}$$

Die Grössen α_{11}, α_{22} verdanken ihre Entstehung der Gegenwart der Dissociationsproducte der beeinflussenden Substanz, sie können jedoch auch von den Dissociationsproducten der beeinflussten Substanz abhängen, so dass sie im allgemeinsten Fall bestimmt sein werden durch alle in Frage kommenden N.

Wenn wir jedoch, was für hinreichend verdünnte Lösungen zulässig, wie S. 120 die Dissociationen proportional den gelösten Mengen ansetzen, werden die α nur von (M_{121}), (M_{122}) abhängen, und wir werden ihre Differentiale setzen dürfen, wenn die Proportionalitätsfactoren für die Dissociationen sind α, β gleich

$$225)\quad \begin{cases} \delta\,\alpha_{11} = \lambda_{11}\,\dfrac{\alpha}{m'_{121}}\,\delta\,(M_{121}) + \mu_{11}\,\dfrac{\beta}{m'_{122}}\,\delta\,(M_{122}), \\ \delta\,\alpha_{22} = \lambda_{22}\,\dfrac{\alpha}{m'_{121}}\,\delta\,(M_{121}) + \mu_{22}\,\dfrac{\beta}{m'_{122}}\,\delta\,(M_{122}), \end{cases}$$

auf die Differentiale aber kommt es zunächst an.

Wir fügen nun zu der Lösung eine Menge $\delta\,(M_{122})$ von der beeinflussenden Substanz hinzu. Den davon dissociirten Theil setzen wir gleich $\beta\,\delta\,(M_{122})$. Wenn dann durch die Hinzufügung dieser Menge auch noch weitere Dissociation der beeinflussten Substanz bewirkt wird, so haben wir für die nun hierdurch allein im Ganzen bewirkten Aenderungen der einzelnen M

$$226)\quad \begin{cases} (\delta\,M'_{11})_1 = \lambda_1\,\beta\,\dfrac{n'_{11}\,m'_{11}}{m'_{122}}\,\delta\,(M_{122}) - \nu'_{11}\,\dfrac{m'_{11}}{m'_{122}}\,\mu_{11}\,\beta\,\delta\,(M_{122}), \\ (\delta\,M'_{21})_1 = \lambda_1\,\beta\,\dfrac{n'_{21}\,m'_{21}}{m'_{122}}\,\delta\,(M_{122}) - \nu'_{21}\,\dfrac{m'_{21}}{m'_{122}}\,\mu_{22}\,\beta\,\delta\,(M_{122}), \\ (\delta\,M'_{121})_1 = -\lambda_1\beta\,\dfrac{n'_{11}\,m'_{11} + n'_{21}\,m'_{21}}{m'_{122}}\,\delta\,(M_{122}) = -\lambda_1\,\beta\,\dfrac{m'_{121}}{m'_{122}}\,\delta\,(M_{122}). \end{cases}$$

Analog bekommen wir

$$227)\quad \begin{cases} (\delta M'_{12})_1 = \beta \dfrac{n'_{12} m'_{12}}{m'_{122}} \delta(M_{122}) - \nu'_{12} \dfrac{m'_{12}}{m'_{122}} \mu_{11} \beta \delta(M_{122}), \\ (\delta M'_{22})_1 = \beta \dfrac{n'_{22} m'_{22}}{m'_{122}} \delta(M_{122}) - \nu'_{22} \dfrac{m'_{22}}{m'_{122}} \mu_{22} \beta \delta(M_{122}), \\ (\delta M'_{122})_1 = \delta(M_{122}) - \beta \delta(M_{122}) \\ \qquad\qquad - \beta \left(\mu_{11} \dfrac{m'_{12}}{m'_{122}} \nu'_{12} + \mu_{22} \dfrac{m'_{22}}{m'_{122}} \nu'_{22} \right) \delta(M_{122}), \end{cases}$$

woraus noch folgt

$$228)\qquad 0 = \mu_{11} \frac{m'_{12}}{m'_{122}} \nu'_{12} + \mu_{22} \frac{m'_{22}}{m'_{122}} \nu'_{22}.$$

Nachdem nunmehr die Lösung mit Bezug auf den beeinflussten Bestandtheil (121) ungesättigt geworden ist, löst sich von der gleichartigen Substanz, mit der die Lösung in Berührung sein soll, die Menge $\delta(M_{121})$ auf. Den davon in der Lösung dissociirten Theil setzen wir gleich $\alpha \delta(M_{121})$, der nicht dissociirte wird

$$229_1)\qquad (\delta M_{121})_2 = (1-\alpha)\delta(M_{121}),$$

und wir bekommen nun weiter

$$230_1)\quad \begin{cases} (\delta M'_{11})_2 = \alpha \dfrac{n'_{11} m'_{11}}{m'_{121}} \delta(M_{121}) - \nu'_{11} \dfrac{m'_{11}}{m'_{121}} \lambda_{11} \alpha \delta(M_{121}), \\ (\delta M'_{21})_2 = \alpha \dfrac{n'_{21} m'_{21}}{m'_{121}} \delta(M_{121}) - \nu'_{21} \dfrac{m'_{21}}{m'_{121}} \lambda_{22} \alpha \delta(M_{121}), \end{cases}$$

so dass noch entsprechend 228) wird

$$231)\qquad 0 = \lambda_{11} \frac{m'_{11}}{m'_{121}} \nu'_{11} + \lambda_{22} \frac{m'_{21}}{m'_{121}} \nu'_{21}.$$

Ferner

$$230_2)\quad \begin{cases} (\delta M'_{12})_2 = \lambda_2 \alpha \dfrac{n'_{12} m'_{12}}{m'_{121}} \delta(M_{121}) - \nu'_{12} \dfrac{m'_{12}}{m'_{121}} \lambda_{11} \alpha \delta(M_{121}), \\ (\delta M'_{22})_2 = \lambda_2 \alpha \dfrac{n'_{22} m'_{22}}{m'_{121}} \delta(M_{121}) - \nu'_{22} \dfrac{m'_{22}}{m'_{122}} \lambda_{22} \alpha \delta(M_{121}). \end{cases}$$

Wie sich die δN berechnen, braucht nicht besonders ausgeführt zu werden. Wir haben aber alles zusammengenommen.

$$232)\quad \begin{cases} \delta M'_{11} = (n'_{11} \lambda_1 - \nu'_{11} \mu_{11}) \dfrac{m'_{11}}{m'_{122}} \beta \delta(M_{122}) \\ \qquad\qquad + (n'_{11} - \nu'_{11} \lambda_{11}) \dfrac{m'_{11}}{m'_{121}} \alpha \delta(M_{121}), \\ \delta M'_{21} = (n'_{21} \lambda_1 - \nu'_{21} \mu_{22}) \dfrac{m'_{21}}{m'_{122}} \beta \delta(M_{122}) \\ \qquad\qquad + (n'_{21} - \nu'_{21} \lambda_{22}) \dfrac{m'_{21}}{m'_{121}} \alpha \delta(M_{121}). \end{cases}$$

$$233)\quad \begin{cases} \delta M'_{12} = (n'_{12} - \nu'_{12}\mu_{11})\,\dfrac{m'_{12}}{m'_{121}}\,\beta\,\delta(M_{122}) \\ \qquad + (n'_{12}\lambda_2 - \nu'_{12}\lambda_{11})\,\dfrac{m'_{12}}{m'_{121}}\,\alpha\,\delta(M_{121}), \\ \delta M'_{22} = (n'_{22} - \nu'_{22}\mu_{22})\,\dfrac{m'_{22}}{m'_{122}}\,\beta\,\delta(M_{122}) \\ \qquad + (n'_{22}\lambda_2 - \nu'_{22}\lambda_{22})\,\dfrac{m'_{22}}{m'_{121}}\,\alpha\,\delta(M_{121}). \end{cases}$$

$$234)\quad \begin{cases} \delta M'_{121} = (1-\alpha)\,\delta(M_{121}) - \lambda_1\beta\,\dfrac{m'_{121}}{m'_{122}}\,\delta(M_{122}), \\ \delta M'_{122} = (1-\beta)\,\delta(M_{122}) - \lambda_2\alpha\,\dfrac{m'_{122}}{m'_{121}}\,\delta(M_{121}). \end{cases}$$

$$235)\quad \begin{cases} \delta \overline{M}'_{11} = \overline{m}'_{11}\left(\lambda_{11}\,\dfrac{\alpha}{m'_{121}}\,\delta(M_{121}) + \mu_{11}\,\dfrac{\beta}{m'_{122}}\,\delta(M_{122})\right), \\ \delta \overline{M}'_{22} = \overline{m}'_{22}\left(\lambda_{22}\,\dfrac{\alpha}{m'_{121}}\,\delta(M_{121}) + \mu_{22}\,\dfrac{\beta}{m'_{122}}\,\delta(M_{122})\right), \end{cases}$$

so dass sämmtliche Variationen durch zwei ausgedrückt sind. Zugleich sind die beiden Beziehungen 228) und 231) zu beachten, welche gestatten, die μ_{11}, μ_{22} durch die λ_{11}, λ_{22} oder umgekehrt auszudrücken, so dass man ausser den α, β, n und ν noch drei zu ermittelnde Grössen übrig behält. Unbekannt ist aber ausserdem noch das Verhältniss der beiden noch übrig gebliebenen Variationen zu einander.

Die Gleichgewichtsbedingung lautet nunmehr

$$\begin{aligned} 236_1)\quad & \alpha\Big[(n'_{11} - \nu'_{11}\lambda_{11})\,\frac{m'_{11}}{m'_{121}}\,\Phi'_{11} + (n'_{21} - \nu'_{21}\lambda_{22})\,\frac{m'_{21}}{m'_{121}}\,\Phi'_{21} \\ & + (n'_{12}\lambda_2 - \nu'_{12}\lambda_{11})\,\frac{m'_{12}}{m'_{121}}\,\Phi'_{12} + (n'_{22}\lambda_2 - \nu'_{22}\lambda_{22})\,\frac{m'_{22}}{m'_{121}}\,\Phi'_{22} \\ & + \lambda_{11}\,\frac{\overline{m}'_{11}}{m'_{121}}\,\overline{\Phi}'_{11} + \lambda_{22}\,\frac{\overline{m}'_{22}}{m'_{121}}\,\overline{\Phi}'_{22} - \Phi'_{121} - \lambda_2\,\frac{m'_{122}}{m'_{121}}\,\Phi'_{122}\Big]\,\delta(M_{121}) \\ & + \beta\Big[(n'_{12} - \nu'_{12}\mu_{11})\,\frac{m'_{12}}{m'_{122}}\,\Phi'_{12} + (n'_{22} - \nu'_{22}\mu_{22})\,\frac{m'_{22}}{m'_{122}}\,\Phi'_{22} \\ & + (n'_{11}\lambda_1 - \nu'_{11}\mu_{11})\,\frac{m'_{11}}{m'_{122}}\,\Phi'_{11} + (n'_{21}\lambda_1 - \nu'_{21}\mu_{22})\,\frac{m'_{21}}{m'_{122}}\,\Phi'_{21} \\ & + \mu_{11}\,\frac{\overline{m}'_{11}}{m'_{122}}\,\overline{\Phi}'_{11} + \mu_{22}\,\frac{\overline{m}'_{22}}{m'_{122}}\,\overline{\Phi}'_{22} - \Phi'_{122} - \lambda_1\,\frac{m'_{121}}{m'_{122}}\,\Phi'_{121}\Big]\,\delta(M_{122}) \\ & + \frac{m'_{121}}{m'_{121}}\,\Phi'_{121}\,\delta(M_{121}) + \frac{m'_{122}}{m'_{122}}\,\Phi'_{122}\,\delta(M_{122}) - \frac{m'_{121}}{m'_{121}}\,(\Phi_{121})\,\delta(M_{121}) = 0. \end{aligned}$$

Die Gleichung ist etwas lang, aber doch übersichtlich gebaut. Wenn die Lösung auch mit Bezug auf die zweite Substanz gesättigt sein sollte, so käme noch das Glied $-(\Phi_{122})\,\delta(M_{122})$ hinzu.

Ausser dieser das äussere und gegenseitige Gleichgewicht regelnden Gleichung müssen noch Beziehungen bestehen, welche das Gleichgewicht der Lösung mit Bezug auf jedes der vier Bestandtheile festsetzen. Zwei Substanzen sollen sich nicht dissociiren, zwei nicht bilden können. In gewöhnlicher Ableitungsweise erhalten wir entsprechend den Gleichungen 171) zunächst diese Gleichungen 171) selbst und ausserdem zwei Gleichungen für die Massen $\overline{M}'_{11}$, $\overline{M}'_{22}$, nämlich insgesammt

$$237)\quad \begin{cases} m'_{121}\Phi'_{121} - n'_{11}m'_{11}\Phi'_{11} - n'_{21}m'_{21}\Phi'_{21} = 0, \\ m'_{122}\Phi'_{122} - n'_{12}m'_{12}\Phi'_{12} - n'_{22}m'_{22}\Phi'_{22} = 0; \\ \overline{m}'_{11}\overline{\Phi}'_{11} - \nu'_{11}m'_{11}\Phi'_{11} - \nu'_{12}m'_{12}\Phi'_{12} = 0, \\ \overline{m}'_{22}\overline{\Phi}'_{22} - \nu'_{21}m'_{21}\Phi'_{21} - \nu'_{22}m'_{22}\Phi'_{22} = 0. \end{cases}$$

Mit Hülfe dieser vier Gleichungen geht die erste Gleichgewichtsbedingung über in

$$236_2)\quad \alpha\,[\lambda_2 m'_{12}\Phi'_{12} + \lambda_2 m'_{22}\Phi'_{22} - \lambda_2 m'_{122}\Phi'_{122}]\,\delta(N_{121}) + \beta\,[\lambda_1 m'_{11}\Phi'_{11} + \lambda_1 m'_{21}\Phi'_{21} - \lambda_1 m'_{121}\Phi'_{121}]\,\delta(N_{122}) + m'_{121}\Phi'_{121}\delta(N_{121}) + m'_{122}\Phi'_{122}\delta(N_{122}) - m'_{121}(\Phi_{121})\delta(N_{121}) = 0.$$

also in

$$236_3)\quad m'_{121}\Phi'_{121}\delta(N_{121}) + m'_{122}\Phi'_{122}\delta(N_{122}) - m'_{121}(\Phi_{121})\delta(N_{121}) = 0,$$

und wenn auch Berührung mit der zweiten Substanz stattfindet, in

$$236_4)\quad m'_{121}[\Phi'_{121} - (\Phi_{121})]\,\delta(N_{121}) + m'_{122}[\Phi'_{122} - (\Phi_{122})]\,\delta(N_{122}) = 0.$$

Der Form nach sind uns beide letzten Beziehungen schon geläufig.

Das äussere und gegenseitige Gleichgewicht ist also unabhängig von den Potentialwerthen der secundären Verbindungen und abhängig nicht allein — wie in den früheren Fällen — von den Potentialen der undissociirten Theile, sondern auch von denen der Dissociationsproducte, wenigstens je eines der Dissociationsproducte. Im Uebrigen hängt alles ab von dem Zusammenhange, den man zwischen $\delta(N_{121})$ und $\delta(N_{122})$ festsetzt.

Im Sinne der Nernst'schen Theorie haben wir zunächst $\lambda_1 = \lambda_2 = 0$ anzunehmen. Ferner soll, indem die Löslichkeit der beeinflussten Substanz eine Aenderung erfährt, dadurch an der Dissociation selbst nichts geändert werden. Da dieses für beide Substanzen gelten muss, wenn beide in der Lösung in Sättigung vorhanden sind, werden wir $\delta M'_{11}$, $\delta M'_{21}$, $\delta M'_{12}$, $\delta M'_{22}$ gleichzeitig gleich Null anzusetzen haben. Die Gleichungen 232), 233) geben dann vier homogene lineare Gleichungen für die beiden Grössen $\delta(M_{121})$ und $\delta(M_{122})$ und wir müssen demnach haben

$$238)\quad \frac{\alpha}{\beta}\,\frac{\delta(M_{121})}{\delta(M_{122})} = \frac{\nu'_{11}\mu_{11}}{n'_{11} - \nu'_{11}\lambda_{11}} = \frac{\nu'_{21}\mu_{22}}{n'_{21} - \nu'_{21}\lambda_{22}} = \frac{n'_{12} - \nu'_{12}\mu_{11}}{\nu'_{12}\lambda_{11}} = \frac{n'_{22} - \nu'_{22}\mu_{22}}{\nu'_{22}\lambda_{22}},$$

woraus folgt

$$239)\quad \begin{cases} \nu'_{11}\mu_{11}(n'_{21} - \nu'_{21}\lambda_{22}) - \nu'_{21}\mu_{22}(n'_{11} - \nu'_{11}\lambda_{11}) = 0, \\ \nu'_{21}\nu'_{12}\lambda_{11}\mu_{22} - (n'_{21} - \nu'_{21}\lambda_{22})(n'_{12} - \nu'_{12}\mu_{11}) = 0, \\ \nu'_{22}\lambda_{22}(n'_{12} - \nu'_{12}\mu_{11}) - \nu'_{12}\lambda_{11}(n'_{22} - \nu'_{22}\mu_{22}) = 0. \end{cases}$$

Da zu diesen Gleichungen noch die unter 228) und 231) hinzukommen, bestehen fünf Bedingungen zwischen den vier Grössen λ_{11}, λ_{22}, μ_{11}, μ_{22}, die dann zu einer Bedingung zwischen den anderen Grössen führen. Zur Abkürzung setze ich

$$240) \qquad a_{11} = \frac{n'_{11}}{\nu'_{11}}, \quad a_{21} = \frac{n'_{21}}{\nu'_{21}}, \quad a_{12} = \frac{n'_{12}}{\nu'_{12}}, \quad a_{22} = \frac{n'_{22}}{\nu'_{22}},$$

$$x = \lambda_{11}\mu_{22} - \lambda_{22}\mu_{11},$$

und erhalte

$$241) \qquad \begin{cases} a_{21}\mu_{11} - a_{11}\mu_{22} + x = 0, \\ a_{12}\lambda_{22} - a_{22}\lambda_{11} + x = 0, \\ a_{21}\mu_{11} + a_{12}\lambda_{22} + x = a_{21}a_{12}; \\ \dfrac{n'_{12}m'_{12}}{a_{12}}\mu_{11} = -\dfrac{n'_{22}m'_{22}}{a_{22}}\mu_{22}, \\ \dfrac{n'_{11}m'_{11}}{a_{11}}\lambda_{11} = -\dfrac{n'_{21}m'_{21}}{a_{21}}\lambda_{22}. \end{cases}$$

Man findet aus diesen fünf Gleichungen folgende Werthe:

$$242) \qquad \begin{cases} \lambda_{11} = \dfrac{a_{21}}{a_{22}} \dfrac{a_{12} + a_{21}\dfrac{a_{21}}{a_{11}}\dfrac{a_{12}}{a_{22}}\dfrac{n'_{22}m'_{22}}{n'_{12}m'_{12}}}{1 - \dfrac{a_{21}^{1}}{a_{11}^{1}}\dfrac{a_{12}^{1}}{a_{22}^{1}}\dfrac{n'_{11}m'_{11}}{n'_{21}m'_{21}}\dfrac{n'_{22}m'_{22}}{n'_{12}m'_{12}}}, \quad \lambda_{22} = -\dfrac{a_{21}}{a_{11}}\dfrac{n'_{11}m'_{11}}{n'_{21}m'_{21}}\lambda_{11}, \\ \mu_{11} = \dfrac{a_{12} + a_{21}\dfrac{a_{11}}{a_{21}}\dfrac{a_{22}}{a_{21}}\dfrac{n'_{21}m'_{21}}{n'_{11}m'_{11}}}{1 - \dfrac{a_{22}^{1}}{a_{12}^{1}}\dfrac{a_{11}^{2}}{a_{21}^{2}}\dfrac{n'_{12}m'_{12}}{n'_{22}m'_{22}}\dfrac{n'_{21}m'_{21}}{n'_{11}m'_{11}}}, \quad \mu_{22} = -\dfrac{a_{22}}{a_{12}}\dfrac{n'_{12}m'_{12}}{n'_{22}m'_{22}}\mu_{11}. \end{cases}$$

$$243) \qquad x = +\lambda_{11}\left(a_{22} + a_{12}\frac{a_{21}}{a_{11}}\frac{n'_{11}m'_{11}}{n'_{21}m'_{21}}\right).$$

Es ist nun andererseits

$$244) \qquad x = \lambda_{11}\mu_{22} - \lambda_{22}\mu_{11} = \lambda_{11}\left(\frac{a_{21}}{a_{11}}\frac{n'_{11}m'_{11}}{n'_{21}m'_{21}} - \frac{a_{22}}{a_{12}}\frac{n'_{12}m'_{12}}{n'_{22}m'_{22}}\right)\mu_{11}.$$

Die gesuchte Beziehung zwischen den n und ν ist hiernach

$$245_1) \qquad 1 = \frac{\left(a_{12} + a_{21}\dfrac{a_{11}}{a_{21}}\dfrac{a_{22}}{a_{21}}\dfrac{n'_{21}m'_{21}}{n'_{11}m'_{11}}\right)\left(\dfrac{a_{21}}{a_{11}}\dfrac{n'_{11}m'_{11}}{n'_{21}m'_{21}} - \dfrac{a_{22}}{a_{12}}\dfrac{n'_{12}m'_{12}}{n'_{22}m'_{22}}\right)}{\left(a_{22} + a_{12}\dfrac{a_{21}}{a_{11}}\dfrac{n'_{11}m'_{11}}{n'_{21}m'_{21}}\right)\left(1 - \dfrac{a_{22}^{2}}{a_{12}^{2}}\dfrac{a_{11}^{2}}{a_{21}^{2}}\dfrac{n'_{12}m'_{12}}{n'_{22}m'_{22}}\dfrac{n'_{21}m'_{21}}{n'_{11}m'_{11}}\right)}.$$

Diese Gleichung geht aber über in

$$245_2) \qquad \frac{a_{22}}{a_{12}}\frac{a_{11}}{a_{21}} = 1,$$

und ergiebt

$$245_3) \qquad \frac{n'_{11}}{n'_{21}}\frac{n'_{22}}{n'_{12}} = \frac{\nu'_{11}}{\nu'_{21}}\frac{\nu'_{22}}{\nu'_{12}},$$

d. h. das Product der Atomzahlenverhältnisse der undissociirten Substanzen muss gleich sein dem Product der Atomzahlverhältnisse der aus den Dissociationsproducten gebildeten secundären Verbindungen. Ist das der Fall, so ist die Nernst'sche Theorie auch für diesen Fall zulässig, sonst nicht. Wir werden jedoch bald sehen, dass das für sich noch nicht genügt (S. 136 f.). Die Bedingung ist immer erfüllt, wenn alle in der Lösung enthaltenen Substanzen aus gleich vielen Atomen bestehen (bezw. nicht zerfallenden Atomgruppen), z. B. je aus 2 oder je aus 2 und 1 Atom u. s. f. Das war bei den Versuchen des Herrn Noyes mehrfach der Fall.

Nehmen wir nun die Bedingung 245_3) als erfüllt an, so bekommen wir

$$246_1) \quad \begin{cases} \lambda_{11} = \dfrac{n'_{11}}{\nu'_{11}} \dfrac{1 + \dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\dfrac{m'_{22}}{m'_{12}}}{1 - \dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\dfrac{m'_{22}}{m'_{12}}\dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}}}, \\ \mu_{11} = \dfrac{n'_{12}}{\nu'_{12}} \dfrac{1 + \dfrac{n'_{21}}{n'_{11}}\dfrac{m'_{21}}{m'_{11}}}{1 - \dfrac{n'_{12}}{n'_{22}}\dfrac{m'_{12}}{m'_{22}}\dfrac{n'_{21}}{n'_{11}}\dfrac{m'_{21}}{m'_{11}}}; \\ \lambda_{22} = -\dfrac{n'_{21}}{\nu'_{21}}\dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}} \dfrac{1 + \dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\dfrac{m'_{22}}{m'_{12}}}{1 - \dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\dfrac{m'_{22}}{m'_{12}}\dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}}}, \\ \mu_{22} = -\dfrac{n'_{22}}{\nu'_{22}}\dfrac{n'_{12}}{n'_{22}}\dfrac{m'_{12}}{m'_{22}} \dfrac{1 + \dfrac{n'_{21}}{n'_{11}}\dfrac{m'_{21}}{m'_{11}}}{1 - \dfrac{n'_{12}}{n'_{22}}\dfrac{m'_{12}}{m'_{22}}\dfrac{n'_{21}}{n'_{11}}\dfrac{m'_{21}}{m'_{11}}}. \end{cases}$$

Wenn wir μ_{11}, μ_{22} den gleichen Nenner geben, den λ_{11}, λ_{22} haben erhalten wir auch

$$246_2) \quad \begin{cases} \mu_{11} = -\dfrac{n'_{12}}{\nu'_{12}}\dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\dfrac{m'_{22}}{m'_{12}} \dfrac{1 + \dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}}}{1 - \dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\dfrac{m'_{22}}{m'_{12}}\dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}}}, \\ \mu_{22} = -\dfrac{n'_{22}}{\nu'_{22}}\dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}} \dfrac{1 + \dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}}}{1 - \dfrac{n'_{22}}{n'_{12}}\dfrac{m'_{22}}{m'_{12}}\dfrac{n'_{11}}{n'_{21}}\dfrac{m'_{11}}{m'_{21}}}. \end{cases}$$

Zugleich ist

247)
$$\frac{\delta(M_{121})}{\delta(M_{122})} = \frac{\beta}{\alpha}\frac{\mu_{11}}{a_{11}-\lambda_{11}} = \frac{\beta}{\alpha}\frac{a_{12}}{a_{11}} = \frac{\beta}{\alpha}\frac{a_{22}}{a_{21}}$$
$$= \frac{\beta}{\alpha}\frac{n'_{12}}{\nu'_{12}}\frac{\nu'_{11}}{n'_{11}} = \frac{\beta}{\alpha}\frac{n'_{22}}{\nu'_{22}}\frac{\nu'_{21}}{n'_{21}}.$$

Weiter will ich auch hier die einfachen Rechnungen nicht führen, dass Interesse knüpfte sich wesentlich an die Ableitung der Gleichung 245_3) und die Feststellung des Weges, auf dem die erforderlichen Gleichungen zu erhalten sind und der nun klar liegt. Nur Folgendes ist noch zu bemerken, die Zahl der Concentrationen ist 8, mit Temperatur und Druck haben wir also 10 Variabele. Zu deren Ermittelung stehen, wie man leicht erkennt, acht Gleichungen zur Verfügung, die fünf Gleichungen unter 236_2) und 237), sodann zwei Gleichungen zwischen den Concentrationen der Dissociationsproducte und eine Gleichung zwischen allen Concentrationen. Temperatur und Druck sind also willkürlich.

g) Chemische Zersetzung und Verbindung in Lösungen.

Da es nicht Aufgabe dieses Werkes ist, eine thermodynamische Theorie der Chemie zu bieten, kann es sich an dieser Stelle nur um Darlegung allgemeiner Gesichtspunkte handeln; die vollständige Durchführung der Betrachtungen würde ein Werk für sich beanspruchen. Ich betrachte die einzelnen Reactionen, wie sie in der Regel unterschieden werden.

Zunächst die einfache Verbindung. In einem Lösungsmittel seien zwei oder mehr Stoffe gelöst, die sich mit einander zu einem Körper verbinden. Dieser Fall ist lediglich die Umkehrung des in diesem Abschnitt unter b) behandelten, statt der Dissociation ist Bindung getreten. Alle dort gegebenen Formeln treffen auch hier zu, nur dass unter (c'_0), (c'_{12}) wie überhaupt unter allen in Klammern gesetzten Grössen nicht deren Anfangswerthe, sondern deren Endwerthe zu verstehen sind. Bindung und Dissociation sollen sich völlig entsprechen, es handelt sich um einen streng umkehrbaren Vorgang; wird die Dissociation der Verbindung etwa durch Temperaturerhöhung bewirkt, so muss die gleiche Temperaturerhöhung die Producte zur Bindung bringen und zwar stehen die Mengen in complementärem Verhältniss zu einander. Das ist experimentell in vielen Fällen durch die Erfahrung bestätigt worden und gilt übrigens allgemein, nicht bloss für Dissociation und Bindung in Lösung, sondern auch im freien Zustande der Stoffe, wenn auch für diese letztere Behauptung der Nachweis durch die Erfahrung sich nur mit wenigen Ausnahmen hat führen lassen, weil die Vorgänge selten umkehrbar sind. Ein fast exacter solcher Nachweis ist für das schon im ersten Bande (S. 234 u. S. 248) behandelte Jodwasserstoff geliefert worden. Bodenstein und Victor Meyer[1])

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 26, 1146 ff. (1893).

finden für die Zersetzung des Jodwasserstoffs in Joddampf und Wasserstoff und für die Bildung des Jodwasserstoffs aus Joddampf und Wasserstoff bei gleicher Temperatur:

Temperatur	Jodwasserstoff		Summe
	relativ zersetzte Menge	relativ gebildete Menge	
448° C.	0,2150	0,7896	1,0046
394	0,1957	—	—
350	0,1731	0,8262	0,9993
310	0,1669	—	—

Für die Wärmetönung gilt die Gleichung 140_3), in welcher hiernach $d M'_{12}$ positiv ist, $\delta \bar{Q}$ bedeutet dann die Bindungs-(Associations-)wärme. Unter isopiestischen Verhältnissen ist sie entgegengesetzt gleich der Zersetzungs-(Dissociations-)wärme.

Zweitens handelt es sich um die chemische Umsetzung. Zwei Stoffe seien in Lösung vorhanden, welche in je zwei Theile zerfallen können, die sie gegenseitig austauschen. Wir nehmen als Beispiel Natriumhydroxyd, NaOH, und Chlorwasserstoff, ClH. Die Dissociationsproducte sind Na, OH und Cl, H. Der Austausch giebt die Verbindungen NaCl und H_2O. Säure ClH und Base NaOH neutralisiren sich, wobei das Salz Natriumchlorid, NaCl, und Wasser, H_2O, entsteht. Im allgemeinsten Falle enthält die Lösung acht Bestandtheile, NaOH, ClH, Na, OH, Cl, H, NaCl, H_2O. Alle Formeln am Schluss des voraufgehenden Abschnittes von 222) ab finden hier ohne Weiteres Anwendung. Für das Gleichgewicht sind die Hauptformeln die unter 222) bis 237) gegebenen, in der ersteren ist noch das Glied $(\Phi_{121})\delta(M_{121})$ fortzulassen, da es sich hier nicht um Zusatz des einen oder anderen Stoffes handeln soll, sondern lediglich um inneres Gleichgewicht zwischen Dissociation und Bindung. Sodann gelten die Gleichungen 223) und 224). Wir schreiben diese Gleichungen in der Form

248)
$$\begin{cases} \overline{M}'_{11} = \overline{N}'_{11}\,\overline{m}'_{11}, \quad \overline{M}'_{22} = \overline{N}'_{22}\,\overline{m}'_{22}; \\ \overline{m}'_{11} = \nu'_{11}\,m'_{11} + \nu'_{12}\,m'_{12}, \quad \overline{m}'_{12} = \nu'_{21}\,m'_{21} + \nu'_{22}\,m'_{22}; \\ M'_{11} = \dfrac{n'_{11}\,m'_{11}}{m'_{121}}\,[(M'_{121}) - M'_{121}] - \dfrac{\nu'_{11}\,m'_{11}}{\overline{m}'_{11}}\,\overline{M}'_{11}, \\ M'_{21} = \dfrac{n'_{21}\,m'_{21}}{m'_{121}}\,[(M'_{121}) - M'_{121}] - \dfrac{\nu'_{21}\,m'_{21}}{\overline{m}'_{22}}\,\overline{M}'_{22}; \\ M'_{12} = \dfrac{n'_{12}\,m'_{12}}{m'_{121}}\,[(M'_{122}) - M'_{122}] - \dfrac{\nu'_{12}\,m'_{12}}{\overline{m}'_{11}}\,\overline{M}'_{11}, \\ M'_{22} = \dfrac{n'_{22}\,m'_{22}}{m'_{122}}\,[(M'_{122}) - M'_{122}] - \dfrac{\nu'_{22}\,m'_{22}}{\overline{m}'_{22}}\,\overline{M}'_{22}, \end{cases}$$

woraus folgt

$$249)\quad \begin{cases} d M'_{11} = -\dfrac{n'_{11} m'_{11}}{m'_{121}} d M'_{121} - \dfrac{\nu'_{11} m'_{11}}{\overline{m}'_{11}} d \overline{M}'_{11}, \\ d M'_{21} = -\dfrac{n'_{21} m'_{21}}{m'_{121}} d M'_{121} - \dfrac{n'_{21} m'_{21}}{\overline{m}'_{22}} d \overline{M}'_{22}; \\ d M'_{12} = -\dfrac{n'_{12} m'_{12}}{m'_{122}} d M'_{122} - \dfrac{\nu'_{12} m'_{12}}{\overline{m}'_{11}} d \overline{M}'_{11}, \\ d M'_{21} = -\dfrac{n'_{22} m'_{22}}{m'_{122}} d M'_{122} - \dfrac{n'_{22} m'_{22}}{\overline{m}'_{22}} d \overline{M}'_{22}. \end{cases}$$

Da nun die Verbindungen $\overline{M}'_{11}$, $\overline{M}'_{12}$ aus den vorhandenen Dissociationsproducten entstehen, müssen wir noch haben

$$250)\quad \begin{cases} d M'_{121} + d M'_{11} + d M'_{21} + \dfrac{\nu'_{11} m'_{11}}{\overline{m}'_{11}} d \overline{M}'_{11} + \dfrac{\nu'_{21} m'_{21}}{\overline{m}'_{22}} d \overline{M}'_{22} = 0, \\ d M'_{122} + d M'_{12} + d M'_{22} + \dfrac{\nu'_{12} m'_{12}}{\overline{m}'_{11}} d \overline{M}'_{11} + \dfrac{\nu'_{22} m'_{22}}{\overline{m}'_{22}} d \overline{M}'_{22} = 0, \end{cases}$$

welche Gleichungen durch die vier voraufgegangenen identisch erfüllt sind. Es bleiben also nur jene vier als selbständige Gleichungen bestehen. Führt man sie in die durch Fortlassung des Gliedes $-(\Phi_{121})\,\delta(M_{121})$ vereinfachte Gleichung 222) ein, so resultiren die vier Gleichungen 237). Unter Benutzung der Planck'schen Potentialausdrücke führen sie zu den Bedingungen

$$251)\quad \begin{cases} \dfrac{c'_{11}{}^{n'_{11}} c'_{21}{}^{n'_{21}}}{c'_{121}} = K_1, \quad \dfrac{c'_{12}{}^{n'_{12}} c'_{22}{}^{n'_{22}}}{c'_{122}} = K_2; \\ \dfrac{c'_{11}{}^{\nu'_{11}} c'_{12}{}^{\nu'_{12}}}{\overline{c}'_{11}} = \overline{K}_1, \quad \dfrac{c'_{21}{}^{\nu'_{21}} c'_{22}{}^{\nu'_{22}}}{\overline{c}'_{22}} = \overline{K}_2. \end{cases}$$

Geschieht die Dissociation wie die Bindung nach binären Verhältnissen, so dass die n und die ν sämmtlich 1 sind, so haben wir

$$252_1)\quad \frac{c'_{11}\, c'_{22}}{c'_{121}\, c'_{122}} = \frac{K_1 K_2}{\overline{K}_1 \overline{K}_2}.$$

Das Product der Molekelnconcentrationen der beiden Verbindungen ist dann proportional dem Product der Molekelnconcentrationen der noch nicht dissociirten Substanzen und unabhängig von den Concentrationen der dissociirten Theile. Sonst haben wir

$$253)\quad \begin{cases} n'_{11} \log c'_{11} + n'_{21} \log c'_{21} = \log K_1 + \log c'_{121}, \\ n'_{12} \log c'_{12} + n'_{22} \log c'_{22} = \log K_2 + \log c'_{122}, \\ \nu'_{11} \log c'_{12} + \nu'_{12} \log c'_{12} = \log \overline{K}_1 + \log \overline{c}'_{11}, \\ \nu'_{21} \log c'_{21} + \nu'_{22} \log c'_{22} = \log \overline{K}_2 + \log \overline{c}'_{22}. \end{cases}$$

Damit diese Gleichungen ohne Nebenbedingungen bestehen können,

muss die Determinante der n und ν von Null verschieden sein, es muss also sein

$$254_1) \qquad \begin{vmatrix} n'_{11} & n'_{21} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & n'_{12} & n'_{22} \\ \nu'_{11} & 0 & \nu'_{12} & 0 \\ 0 & \nu'_{21} & 0 & \nu'_{22} \end{vmatrix} \gtrless 0,$$

oder nach Ausrechnung

$$254_2) \qquad n'_{12}\, n'_{21}\, \nu'_{11}\, \nu'_{22} - n'_{11}\, n'_{22}\, \nu'_{12}\, \nu'_{21} \gtrless 0.$$

Aber wir haben gefunden, dass gerade, wenn die linksstehende Grösse Null ist (Gleichung 245_3), die im voraufgehenden Abschnitt dargelegte Nernst'sche Theorie über das Verhältniss zwischen Lösung und Dissociation zutrifft. Hiernach erfordert diese Theorie doch noch mehr als bloss das Bestehen der Gleichung 245_3), sie verlangt auch Beziehungen zwischen den K und den $\bar{c}'_{11}$, c'_{21}, c'_{121}, c'_{122}. Für den Fall, dass die Gleichung 245_3) identisch erfüllt ist, indem alle n und ν gleich 1 sind, kennen wir diese Beziehung schon, sie ist durch die Gleichung 252) gegeben. Im allgemeineren Fall müssen wir vier Beziehungen haben, und es lauten diese Beziehungen nach der Theorie der linearen Gleichungen

$$255_1) \qquad \begin{cases} n'_{22}\, \nu'_{12}\, \nu'_{21}\, log\,(K_1\, c'^2_{121}) + n'_{21}\, \nu'_{12}\, \nu'_{22}\, log\,(K_2\, c'^2_{122}) \\ = \nu'_{12}\, n'_{21}\, n'_{22}\, log\,(\bar{K}_2\, \bar{c}'_2) \quad + \nu'_{22}\, n'_{12}\, n'_{21}\, log\,(\bar{K}_1\, \bar{c}'_1), \\ n'_{12}\, \nu'_{11}\, \nu'_{22}\, log\,(K_1\, c'^2_{121}) + n'_{11}\, \nu'_{12}\, \nu'_{22}\, log\,(K_2\, c'^2_{122}) \\ = \nu'_{12}\, n'_{11}\, n'_{22}\, log\,(\bar{K}_2\, \bar{c}'_2) \quad + \nu'_{22}\, n'_{11}\, n'_{12}\, log\,(\bar{K}_1\, \bar{c}'_1), \\ n'_{22}\, \nu'_{11}\, \nu'_{21}\, log\,(K_1\, c'^2_{121}) + n'_{21}\, \nu'_{11}\, \nu'_{22}\, log\,(K_2\, c'^2_{122}) \\ = \nu'_{11}\, n'_{21}\, n'_{22}\, log\,(\bar{K}_2\, \bar{c}'_2) \quad + \nu'_{21}\, n'_{11}\, n'_{22}\, log\,(\bar{K}_1\, \bar{c}'_1), \\ n'_{12}\, \nu'_{11}\, \nu'_{21}\, log\,(K_1\, c'^2_{121}) + n'_{11}\, \nu'_{12}\, \nu'_{21}\, log\,(K_2\, c'^2_{122}) \\ = \nu'_{11}\, n'_{12}\, n'_{21}\, log\,(\bar{K}_2\, \bar{c}'_2) \quad + \nu'_{21}\, n'_{11}\, n'_{12}\, log\,(\bar{K}_1\, \bar{c}'_1). \end{cases}$$

Diese vier Gleichungen reducieren sich auf eine in dem schon behandelten Falle. Im allgemeinen Falle aber lehrt eine sehr leichte Umrechnung unter Zuhülfenahme der Beziehung unter 245_3) für die n und ν, dass, wenn man setzt

$$\nu'_{11}\, log\,(K_1\, c'^2_{121}) - n'_{11}\, log\,(\bar{K}_1\, \bar{c}'_1) = x,$$
$$\nu'_{22}\, log\,(K_2\, c'^2_{122}) - n'_{22}\, log\,(\bar{K}_2\, \bar{c}'_2) = y,$$

die obigen vier Gleichungen übergehen in nur zwei verschiedene Gleichungen, nämlich in

$$255_2) \qquad 0 = n'_{22}\, \nu'_{21}\, x + \nu'_{11}\, n'_{21}\, y, \quad n'_{12}\, \nu'_{22}\, x + n'_{11}\, \nu'_{12}\, y = 0.$$

Die Determinante dieser Gleichungen ist schon Null in Folge der Beziehung unter 245_3), somit giebt es in der That endliche von Null

verschiedene Werthe für das Verhältniss $\frac{x}{y}$, wodurch allen Bedingungen genügt wird. Und wir haben, damit die Nernst'sche Theorie für das Verhältniss zwischen Dissociation und Lösung bestehen kann, ohne Gleichgewichte bei chemischen Umsetzungen zu verhindern, die Beziehung

$$256) \qquad \frac{log \frac{(K_1 c'_{121})^{\nu'_{11}}}{(\overline{K}_1 c'_1)^{n'_{11}}}}{log \frac{(K_2 c'_{122})^{\nu'_{22}}}{(\overline{K}_2 \overline{c}'_2)^{n'_{22}}}} = - \frac{n'_{11} \nu'_{12}}{n'_{12} \nu'_{22}} = - \frac{n'_{21} \nu'_{11}}{n'_{22} \nu'_{21}}.$$

Diese Gleichung ist also die Verallgemeinerung der unter 252) aufgestellten, in die sie übergeht, wenn alle n und ν gleich 1 sind. Man wird zugeben, dass diese Folgerungen merkwürdig genug sind.

Ist nun die obige Beziehung erfüllt, so geben die Gleichungen unter 253)

$$257) \qquad \begin{cases} \nu'_{11} n'_{21} log\, c'_{21} - n'_{11} \nu'_{21} log\, c'_{12} = x, \\ \nu'_{21} n'_{22} log\, c'_{21} - \nu'_{22} n'_{12} log\, c'_{12} = - y, \end{cases}$$

somit nach Gleichung 256)

$$258) \qquad \frac{\nu'_{11} n'_{21} log\, c'_{21} - n'_{11} \nu'_{12} log\, c'_{12}}{\nu'_{21} n'_{22} log\, c'_{21} - n'_{12} \nu'_{22} log\, c'_{12}} = \frac{n'_{11} \nu'_{12}}{n'_{12} \nu'_{22}} = \frac{n'_{21} \nu'_{11}}{n'_{21} \nu'_{21}},$$

und diese Gleichung ist nach 245_3) identisch erfüllt, wodurch die Beziehungen unter 255_2) controlirt sind. Eine der Gleichungen unter 257) kann nun dienen, das Verhältniss von c'_{12} zu c'_{21} zu ermitteln, wonach sich alle anderen Concentrationen berechnen lassen; sie sind dann bestimmt durch die K und die Concentrationen der nicht dissociirten Stoffe in der Lösung. Brauchen wir auf die Nernst'sche Theorie keine Rücksicht zu nehmen, so bleiben beide Gleichungen unter 257) als unabhängig von einander stehen.

Ich gehe nun noch mit einigen Worten auf die Wärmetönung ein. Allgemein haben wir genau wie in früheren Fällen

$$259) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{d \vartheta \delta V'} [\delta \Phi'_{121} d M'_{121} + \delta \Phi'_{11} d M'_{11} + \delta \Phi'_{21} d M'_{21} + \delta \Phi'_{12} d M'_{12} + \delta \Phi'_{22} d M'_{22} + \delta \overline{\Phi}'_{22} d \overline{M}'_{11} + \delta \overline{\Phi}'_{22} d \overline{M}'_{22}],$$

und unter Anwendung der uns schon bekannten Werthe der dM und der Potentialausdrücke nach Planck entsprechend 140_3)

$$260) \qquad \frac{J \delta \overline{Q}}{\vartheta \delta V'} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{\overline{R} \vartheta}{d \vartheta \delta V'} [\delta log K_1 d M'_{121} + \delta log K_2 d M'_{122} + \delta log \overline{K}_1 d \overline{M}'_1 + \delta log \overline{K}'_2 d \overline{M}'_2].$$

Zwei der vier Einzelwärmen sind Dissociationswärmen; für sie sind die Factoren $d M'_{121}$, $d M'_{122}$ negativ. Die beiden anderen sind Verbindungswärmen; $d \overline{M}'_1$, $d \overline{M}'_2$ haben positives Zeichen. Die Summe der

vier Wärmen ist die gesammte Reactionswärme. Der Ausdruck 260) gilt selbstverständlich allgemein, wie viele Dissociationen und Bindungen auch stattfinden mögen, wie auch die Gleichgewichtsgleichungen, die Massengesetze 251) ohne Weiteres zu verallgemeinern sind. Wenn die beiden sich dissociirenden und umsetzenden Substanzen Säuren und Basen sind, die sich ganz oder zum Theil neutralisiren, nennt man die gesammte Reactionswärme auch die Neutralisationswärme. Diese Neutralisationswärme ist für sehr viele Umsetzungen unmittelbar bestimmt, sie lässt sich aber auch nach der angeführten Formel aus den Dissociations- und Verbindungswärmen berechnen. Freilich ist zu beachten, dass in der Formel 260) für jeden Stoff die K diejenigen Werthe haben, welche ihnen in der Lösung, also bei Gegenwart auch aller anderen Stoffe zukommen; und diese Werthe können von denen, welche sie aufweisen, wenn der betreffende Stoff allein sich in Lösung befindet, verschieden sein. Sie müssen sogar von ihnen abweichen, denn wenn jeder der Stoffe für sich allein in der Lösung besteht, gilt für jeden eine Gleichung nach Art von 260), nämlich eine wie 140_3). Die vier Wärmen enthalten also jede für sich auch das Glied $\frac{dp}{d\vartheta}$. Denn die Grösse p ist nicht, wie so oft behauptet wird, der osmotische Druck des betreffenden Stoffes in der Lösung, sondern einfach der auf der ganzen Lösung lastende äussere Druck, da bei freien Lösungen von einem osmotischen Druck überhaupt nicht die Rede ist, dieser vielmehr nur unter bestimmten Verhältnissen, wie sie durch die Pfeffer'schen Versuchsanordnungen gegeben sind, hervortritt. Ist das aber der Fall, so würde bei nicht isopiestischen Reactionen die Summation der vier Einzelwärmen das Glied $\frac{dp}{d\vartheta}$ viermal ergeben, und wenn gleichwohl dieses Glied nur einfach erscheinen soll, müssen die vier anderen Glieder den Ueberschuss von $3\frac{dp}{d\vartheta}$ ausgleichen. Also können sie nicht dieselben Beträge haben, wie wenn alle Stoffe in der Lösung vereint sich befinden. Bei isopiestischen Reactionen freilich darf man sie für beide Fälle als gleich ansehen, wiewohl auch hier Zweifel bestehen dürften, denn es ist sehr wahrscheinlich, dass die K überhaupt von der Lösungsbeschaffenheit abhängen, und eine Lösung mit einem Stoff ist physikalisch immerhin von einer solchen mit zwei oder mehr Stoffen verschieden. Im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft muss man jedoch von solchen feineren Unterscheidungen noch absehen. Herr Arrhenius hat die nach der Formel 260) zu berechnende mit der unmittelbar beobachteten Neutralisationswärme für eine Reihe von Umsetzungen verglichen. Für Umsetzung mit Natronlauge oder Kalilauge macht er folgende Angaben[1]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 108 ff. (1889); **9**, 341 (enthaltend die corrigirten Zahlen zu den Bd. 4 a. a. O. gegebenen).

Säure	Neutralisationswärme bei 35° C.	Neutralisationswärme bei 21,5° C.		
	beob.	beob.	ber.	Differen
HCl	12 867	13 740	13 447	+ 293
HBr	12 945	13 750	13 525	+ 225
HNO_3	12 970	13 680	13 550	+ 130
HCH_3CO_2	13 094	13 400	13 263	+ 137
$HC_2H_5CO_2$	13 394	13 480	13 598	— 118
$HC_3H_7CO_2$	13 880	13 800	13 957	— 157
$H_2C_2H_4(CO_2)_2$	12 511	12 400	12 430	— 30
$HCHCl_2CO_2$	14 491	14 830	14 930	— 100
H_3PO_4	14 720	14 830	14 959	— 129
$HOPOH_2$	15 359	15 160	15 409	— 249
HFl	16 184	16 270	16 320	— 50

Die beobachteten Zahlen rühren von Thomsen her. Die Dif renzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind nicht bedeute Bei einigen Säuren wächst die Neutralisationswärme mit steigend Temperatur, bei anderen fällt sie. Herr Arrhenius hat nun folgen Bemerkung gemacht. Erfahrungsmässig werden starke Säuren in v dünnter wässeriger Lösung fast ganz dissociirt, das gleiche gilt v starken Basen und von den aus beiden entstehenden Salzen. Die ei zelnen Lösungen enthalten also die Säure in ihre Ionen gespalten, z. HCl in H und Cl, und ebenfalls die Base in ihre Ionen gespalten, z. NaOH in Na und OH. Werden die beiden Lösungen vermischt, verbinden sich zwar zwei Ionen, z. B. Na und Cl, zum Salz; dieses ab dissociirt sich sofort wieder, die beiden anderen Ionen verbinden si zu Wasser, welches undissociirt bleibt. Also haben wir vor der Ve mischung vier Ionen frei, nach derselben zwar nur zwei, aber das ei zige Resultat innerhalb der Lösung besteht in der Bildung von Wass Und so ist hier die Neutralisationswärme eigentlich lediglich Bildung wärme des Wassers (von der Verdünnungswärme beim Vermischen u bei der Bildung des Wassers ist abgesehen).

Somit hätte man zu erwarten, dass für alle starken Säur und Basen die Neutralisationswärme der Bildungswärme d Wassers selbst gleich ist. Letztere beträgt nun nach Her Arrhenius' Berechnungen bei 21,5° C. etwa 13 212 Grammcalorien. M dieser Zahl sollten die oben angegebenen Zahlen für die starken Säur übereinstimmen. Angenähert ist das auch der Fall. Es braucht d auch nur angenähert zuzutreffen, denn erstens ist die Dissociation selb bei den stärksten Säuren und Basen keine absolute und zweitens dürf auch die Verdünnungswärmen nicht ganz vernachlässigt werden.

Auch abgesehen von dem letzt erwähnten Arrhenius'schen G

setz ist die Neutralisationswärme in vielen Fällen gleich, so nach Petersen [1]) bei Chlorwasserstoffsäure für die Basen von K, Na, Li, Tl, $\frac{1}{2}$ Ba, sodann für die Basen der Magnesiareihe Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Zn, und gleiches gilt für die gleichen Reihen von Basen für Fluorwasserstoffsäure.

Bleiben die gebildeten Salze nicht oder nicht ganz in der Lösung, sondern fallen sie aus ihr aus, so hat man die dazu verbrauchte Wärme, die Ausfall-, Präcipitationswärme, das Gegenstück der Lösungswärme, zu berücksichtigen.

Von zwei Säuren oder Basen ist eine stärker, avider, als die andere, wenn sie von der gleichen Base mehr neutralisirt als jene oder überhaupt von einer Substanz mehr löst als die andere. Haben wir neben der einen Säure, die durch die Indices (121) charakterisirt sein soll, und der Basis, der die Indices (122) zugesprochen werden, noch eine Säure, der die Indices (123) zugehören und bezeichnen für sie die Concentrationen der zugehörigen Dissociationsproducte mit c'_{13}, c'_{23}, die Concentrationen der Verbindungen zwischen den betreffenden Dissociationsproducten der Base und der ersten bezw. zweiten Säure mit $(\bar{c}'_{11})_1, (\bar{c}'_{22})_1$; $(\bar{c}'_{11})_3, (\bar{c}'_{22})_3$ und die entsprechenden K mit $\bar{K}_{11}, \bar{K}_{21}$; $\bar{K}_{13}, \bar{K}_{23}$, so wird für den Fall, dass alle n und ν gleich und gleich 1 sind, entsprechend 251)

$$261)\quad \begin{cases} c'_{11}\,c'_{21} = K_1\,c'^2_{121}, & c'_{12}\,c'_{22} = K_2\,c'^2_{122}, & c'_{13}\,c'_{23} = K_3\,c'^2_{123}; \\ c'_{11}\,c'_{12} = \bar{K}_{11}\,(\bar{c}'_{11})_1, & c'_{21}\,c'_{22} = \bar{K}_{21}\,(\bar{c}'_{22})_1, & c'_{13}\,c'_{12} = \bar{K}_{13}\,(\bar{c}'_{11})_3, \\ & c'_{23}\,c'_{22} = \bar{K}_{23}\,(\bar{c}'_{22})_3, & \end{cases}$$

woraus folgen würde

$$262)\quad \frac{(\bar{c}'_{11})_3}{(\bar{c}'_{11})_1} = \frac{\bar{K}_{11}}{\bar{K}_{13}}\,\frac{c'_{13}}{c'_{11}}, \quad \frac{(\bar{c}'_{22})_3}{(\bar{c}'_{22})_1} = \frac{\bar{K}_{21}}{\bar{K}_{23}}\,\frac{c'_{21}}{c'_{23}}.$$

Zugleich ist jedoch

$$c'_{11} = c'_{21}, \quad c'_{12} = c'_{22}, \quad c'_{13} = c'_{23},$$

also

$$263)\quad \frac{(\bar{c}'_{11})_3\,(\bar{c}'_{22})_3}{(\bar{c}'_{11})_1\,(\bar{c}'_{22})_1} = \frac{\bar{K}_{11}\,\bar{K}_{21}}{\bar{K}_{13}\,\bar{K}_{23}},$$

nur abhängig von Temperatur und Druck.

Haben wir ausserdem

$$(\bar{c}'_{11})_3 = (\bar{c}'_{22})_3; \quad (\bar{c}'_{21})_1 = (\bar{c}'_{22})_1,$$

was bedeutet, dass die aus jeder Säure entstehenden beiden Neutralisationsproducte je gleich viele Molekeln haben, so wird noch

$$264)\quad \frac{(\bar{c}'_{11})_3}{(\bar{c}'_{11})_1} = \sqrt{\frac{\bar{K}_{11}\,\bar{K}_{21}}{\bar{K}_{13}\,\bar{K}_{23}}}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 384 ff. (1889).

Besteht die Neutralisation wirklich in Salzbildung, so ist ein Product in beiden Fällen Wasser und nur das andere Product kann verschieden sein. $\overline{K}_{21}$ und $\overline{K}_{23}$ sollen die dem Wasser zuzuschreibende Grösse $\overline{K}$ sein, so wird

$$(\bar{c}'_{11})_3 = (\bar{c}'_{11})_1 \sqrt{\frac{\overline{K}_{11}}{\overline{K}_{13}}}. \qquad 265)$$

Die Avidität einer Säure wird hiernach gemessen durch die ihr zukommende Grösse K. Die besondere Formel 265) ist schon lange bekannt. Ich führe einige Zahlen nach Arrhenius an[1]), als Base ist Natronlauge genommen. Die Zahlen unter berechnet sind mit Hülfe der obigen Formel 265) erhalten. Die Beobachtungen rühren von Ostwald her. Die Lösungen, auf die sie sich beziehen, enthalten in gleichen Volumen je eine Grammmolekel jeder der in Frage kommenden Substanzen:

Säuren	Avidität (Verhältniss der umgewandelten Mengen NaOH)	
	beob.	ber.
Salpetersäure gegen Dichloressigsäure . . .	76 : 24	69 : 31
Chlorwasserstoffsäure gegen Dichloressigsäure	74 : 26	69 : 31
Trichloressigsäure „ „	71 : 29	69 : 31
Milchsäure „ „	9 : 91	5 : 95
Trichloressigsäure gegen Monochloressigsäure	92 : 8	91 : 9
Ameisensäure gegen Trichloressigsäure . . .	3 : 97	3 : 97
„ „ Milchsäure	54 : 46	56 : 44
„ „ Essigsäure	76 : 24	75 : 25
„ „ Buttersäure	80 : 20	79 : 21
„ „ Isobuttersäure	79 : 21	79 : 21
„ „ Propionsäure	81 : 19	80 : 20
„ „ Glycolsäure	44 : 56	53 : 47
Essigsäure „ Buttersäure	53 : 47	54 : 46
„ „ Isobuttersäure	53 : 47	54 : 46

Die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und berechneten Zahlen ist eine gute.

Aus der obigen Zusammenstellung ergiebt sich, dass die Trichloressigsäure stärker ist als die Dichloressigsäure und diese stärker als die Monochloressigsäure. Da der Unterschied zwischen diesen Säuren darin besteht, dass immer ein H ersetzt ist durch ein Cl, so wächst also mit wachsendem Cl und abnehmendem H die Stärke. Das gilt allgemeiner; substituirt man in einer Säure ein H durch Cl, Br, J, Cy,

[1]) Lehrbuch der Elektrochemie 1901, S. 183.

O, NO_3, so wird sie stärker. Die Ersetzung eines dieser Atome durch Wasserstoff oder die Amidogruppe H_2N schwächt die Säure.

„Für Benzolderivate gilt dabei die Regel, dass die Einwirkung der Substitution in der Ortho-Stellung bedeutend stärker ist als in der Meta- oder Para-Stellung, welche ungefähr gleichwerthig sind."

Gehen wir wieder zurück zu dem Fall, dass nur zwei Stoffe in Lösung gegeben sind, so gelten alle Formeln, auch wenn diese Stoffe Salze sind, welche sich im gemeinschaftlichen Lösungsmittel dissociiren und deren Dissociationsproducte nach dem bisherigen Schema sich verbinden, wodurch zwei reine Salze entstehen. Doch dürfen sie natürlich kein Ion gemeinschaftlich haben. So geben KCl und $NaNO_3$ die Dissociationsproducte K, Cl und Na, NO_3, sodann durch Bindung die Salze KNO_3 und NaCl, so dass nun vier Salze in Lösung vorhanden sind. Alle Formeln bis 260) bleiben bestehen, unter anderen bei binären Bindungen auch die Formel 252), welche hier geschrieben werden kann

$$252_2) \qquad \bar{c}'_{11}\,\overline{K}_1 \times \bar{c}'_{22}\,\overline{K}_2 = c'_{11}\,K_1 \times c'_{22}\,K_2.$$

Diese Formel wird gewöhnlich in anderer Form gegeben, die jedoch zu keinem anderen Ergebniss führt.

Wir wollen diesen Fall noch weiter vereinfachen. Die Lösung enthalte eine binäre Verbindung, die sich dissociiren kann und einen einfachen Körper, entweder ein Element oder eine nicht dissociirbare Substanz. Dieser Körper kann sich mit einem Ion verbinden. Die binäre Verbindung geht in eine andere binäre Verbindung über, es ist in ihr ein Ion durch ein anderes Ion ersetzt. Das bezieht sich also auf die Substitutionsreactionen. Hierher gehört der Fall der chemischen Auflösung von Körpern; im landläufigsten, aber einfachsten Beispiel, indem Zink mit einer wässerigen Lösung von Schwefelsäure in Berührung gebracht wird. Das Zink löst sich allmählich in der Säure, aber nicht bloss einfach physikalisch, indem Zinkmolekeln in die Säure treten, sondern diese Zinkmolekeln verdrängen aus der Säure den Wasserstoff und setzen sich selbst an dessen Stelle, wodurch das in der Säure lösliche Zinksulfat, $ZnSO_4$, entsteht. Wir können den Vorgang so auffassen, dass die Säure bei starker Verdünnung zum Theil in H und HSO_4, letztere wieder in H und SO_4 dissociirt ist. Die physikalisch von Zink abgelösten Molekeln Zn verbinden sich mit SO_4 zu $ZnSO_4$, die H bleiben frei und polymerisieren sich zu H_2, welches als Wasserstoffgas entweicht. Wir haben also in der Lösung folgende Molekelngruppen: H_2SO_4; H + H, SO_4; Zn; $ZnSO_4$; H_2. Wir beziehen M'_{121} auf H_2SO_4; M'_{11}, M'_{21} auf H + H und SO_4, M'_{122} auf Zn in der Lösung, (M_{122}) auf das mit der Lösung in Berührung befindliche Zn, $\overline{M}'_{22}$ auf $ZnSO_4$, $\overline{M}'_{11}$ auf H_2. Das $\overline{M}'_{11}$ entsteht lediglich aus dem M'_{11}; wie diese Polymerisirung geschieht, darauf einzugehen ist hier nicht der Ort. Bei geringen Mengen Zn kann Gleichgewicht eintreten, nachdem

von ihm alles sulfatisirt und alles freie Wasserstoffgas entwichen ist. Letzteres braucht nicht der Fall zu sein, wenn die Lösung sich in einem rings geschlossenen Gefäss befindet. Wir nehmen zunächst an, dass das Wasserstoffgas ganz in Lösung bleibt, indem es nicht entweichen kann, und zwar als Wasserstoffgas. Das Gleichgewicht wird dann lediglich dadurch herbeigeführt, dass die Lösung an Zinksulfat und Zink gesättigt ist, freie Ionen H und SO_4 sind nicht vorhanden. Nennen wir noch M_0' die Menge des Wassers in der Lösung, so wird also die Gleichgewichtsbedingung zunächst allgemein sein

$$\Phi_0' d M_0' + \Phi_{121}' d M_{121}' + \Phi_{11}' d M_{11}' + \Phi_{21}' d M_{21}' + \overline{\Phi}_{11}' d \overline{M}_{11}' + \overline{\Phi}_{22}' d \overline{M}_{22}' + \Phi_{122}' d M_{122}' + (\Phi_{122}) d (M_{122}) = 0.$$

Wenn nun in keinem Stadium freie Ionen vorhanden sind, sondern sobald solche auftreten, sie sich sofort zu H_2 und $ZnSO_4$ vereinen sollen, haben wir, da Wasser weder entsteht noch verschwindet,

$$d M_0' = 0, \quad d M_{11}' = d M_{21}' = 0, \quad d M_{122}' = 0,$$
$$d M_{121}' + d (M_{122}) = - (d \overline{M}_{11}' + d \overline{M}_{22}').$$

Sodann haben wir, wenn das Molekulargewicht von H_2SO_4, H, SO_4, Zn, $ZnSO_4$ mit m_{121}', $\overline{m}_{11}'$, m_{21}', m_{122}', $\overline{m}_{22}'$ bezeichnet wird und wenn entsprechende Bezeichnungen für die Molekelnzahlen gelten

$$d M_{121}' = m_{121}' d N_{121}', \quad d (M_{122}) = m_{122}' d (N_{122}), \quad d \overline{M}_{11}' = \overline{m}_{11}' d \overline{N}_{11}',$$
$$d \overline{M}_{22}' = m_{21}' d N_{21}' + m_{122}' d N_{122}',$$

und hierin ist noch

$$\overline{m}_{11}' = 2 m_{11}', \quad m_{21}' + m_{122}' = \overline{m}_{22}', \quad 2 d \overline{N}_{11}' = d N_{21}' = - d N_{121}',$$
$$d N_{122}' = - d (N_{122}),$$

also

$$m_{121}' \Phi_{121}' d N_{121}' - m_{11}' \overline{\Phi}_{11}' d N_{121}' - m_{21}' \overline{\Phi}_{22}' d N_{121}' - m_{122}' [\overline{\Phi}_{22}' - (\Phi_{122})] d (N_{122}) = 0.$$

Wie wir nun angenommen haben, sollen alle von H_2SO_4 dissociirten Molekeln und alle vom Zink gelösten in Verbindung übergegangen sein, also haben wir noch

$$d (N_{122}) = d N_{121}',$$

und die Gleichgewichtsbedingung lautet

266) $$m_{121}' \Phi_{121}' - m_{11}' \overline{\Phi}_{11}' - m_{22}' \overline{\Phi}_{22}' + m_{122}' (\Phi_{122}) = 0.$$

Hätten vom Zink auch Molekeln in der Lösung lediglich als gelöst übrig bleiben können, so käme zur Gleichgewichtsbedingung noch das Glied hinzu $\Phi_{122}' d M_{122}'$. Es wäre nunmehr nicht $d N_{122}' = - d (N_{122})$, sondern $d \overline{N}_{22}' + d N_{122}' = - d (N_{122})$ und wir hätten, da gleichwohl auch jetzt noch $d \overline{N}_{22}' = - d N_{121}'$ sein muss,

$$m_{121}' \Phi_{121}' d N_{121}' - m_{11}' \overline{\Phi}_{11}' d N_{121}' - \overline{m}_{22}' \overline{\Phi}_{22}' d N_{121}' + \Phi_{122}' d N_{121}' + [(\Phi_{122}) - \Phi_{122}'] d (N_{122}) = 0.$$

Besteht nun zwischen der Lösung des Zinks und der Bindung des Zinks mit SO_4 gar keine Beziehung, so kann Gleichgewicht nur vorhanden sein, wenn die Factoren von dN'_{121} und $d(N_{121})$ einzeln verschwinden. Also wird

$$267) \quad \begin{cases} m'_{121}\Phi'_{121} - m'_{11}\overline{\Phi}'_{11} - \overline{m}'_{22}\overline{\Phi}'_{22} + m'_{122}\Phi'_{122} = 0, \\ (\Phi_{122}) = \Phi'_{122}, \end{cases}$$

und damit bekommen wir die Gleichung für den ersteren Fall zurück. Diese besteht also unter allen Umständen. Andere Beziehungen für das Gleichgewicht als die uns schon bekannten giebt sie nicht, nur dass die Grösse K auch noch das Potential (Φ_{122}) enthält. Indessen kann man im zweiten Falle auch das Φ'_{122} in der ersten Gleichung stehen lassen, da ja die Molekeln sich in verdünnter Lösung befinden; und wenn man für dieses Potential in verdünnter Lösung den Planck'schen Potentialausdruck annimmt, bleibt die frühere Form des K erhalten. Also, setzt man

$$268_1) \quad \frac{1}{\overline{R}}\left(\varphi'_{121} - \overline{\varphi}'_{11} - \overline{\varphi}'_{22} + \frac{m'_{122}}{\vartheta}(\Phi_{122})\right) = -\log(K),$$

so wird

$$269_1) \quad \frac{\bar{c}'_{11}\bar{c}'_{22}}{c'_{121}} = (K)$$

für den ersteren Fall. Macht man aber

$$268_2) \quad \frac{1}{\overline{R}}(\varphi'_{121} - \overline{\varphi}'_{11} - \overline{\varphi}'_{22} + \varphi'_{122}) = -\log K,$$

so hat man

$$269_2) \quad \text{entweder } \frac{\bar{c}'_{11}\bar{c}'_{22}}{c'_{122}c'_{121}} = K, \quad \text{oder } \frac{\bar{c}'_{11}\bar{c}'_{22}}{c'_{121}} = (K),$$

so dass im zweiten Falle

$$270) \quad c'_{122} = \frac{(K)}{K}$$

wird.

Für die Gesammtwärme der chemischen Auflösung und gegebenenfalls der physikalischen Auflösung gelten die früheren Formeln mit (K) oder K.

Wenn das Wasserstoffgas zum Theil entweichen, zum Theil absorbirt bleiben soll, haben wir uns die Lösung in Berührung auch mit Wasserstoffgas, das sich über ihr befindet, zu denken. Alsdann kommt zu der Gleichgewichtsbedingung noch das Glied $(\overline{\Phi}_{11})d(\overline{M}_{11}) = m'_{11}(\overline{\Phi}_{11})d(\overline{N}_{11})$ hinzu, und es ist

$$-dN'_{121} = d\overline{N}'_{11} + d(\overline{N}_{11}).$$

Das weitere hängt dann davon ab, in welchem Verhältniss die beiden Grössen $d\overline{N}'_{11}$ und $d(\overline{N}_{11})$ zu einander stehen. Ist $d(\overline{N}_{11}) = 0$, so haben wir den früheren Fall. Wird umgekehrt $d\overline{N}'_{11} = 0$, so bleiben

die Gleichungen ungeändert, nur dass $-(\overline{\Phi}_{11})$ für das freie Wasserstoffgas tritt an Stelle von $\overline{\Phi}'_{11}$ für das in Lösung befindliche. Sind beide dN von Null verschieden, so bekommt man

$$271) \quad \begin{cases} m'_{121}\Phi'_{121} - m'_{11}\overline{\Phi}'_{11} - \overline{m}'_{22}\overline{\Phi}'_{22} + m'_{122}\Phi'_{122} = 0, \\ (\Phi_{122}) = \Phi'_{122}, \quad \overline{\Phi}'_{11} = (\overline{\Phi}_{11}), \end{cases}$$

falls das Quantum Wasserstoffgas, das sich über der Lösung befindet, überhaupt ein beliebiges ist, indem Wasserstoffgas von vornherein darüber gelagert hat, oder indem äussere Umstände das aus der Lösung getretene Gas beliebig fortführen. Kommt nur das aus der Lösung entwickelte Gas in Frage, so müssen wir die Beziehung zwischen dem entweichenden und dem verbleibenden Quantum kennen. Ist etwa

$$d(\overline{N}_{11}) = \lambda\, d\overline{N}'_{11},$$

so hätten wir

$$272) \quad \begin{cases} m'_{121}\Phi'_{121} - \dfrac{m'_{11}}{1+\lambda}\left[\overline{\Phi}'_{11} + \lambda(\overline{\Phi}_{11})\right] - \overline{m}'_{22}\overline{\Phi}'_{22} + m'_{122}\Phi'_{122} = 0, \\ (\Phi_{122}) = \Phi'_{122}, \end{cases}$$

λ hängt von der Absorptionsfähigkeit der Lösung für das Gas ab, welche ihrerseits durch Druck und Temperatur bestimmt ist.

Selten verläuft die chemische Auflösung in so einfacher Weise wie in diesem Beispiel. Meist bildet sich bei der Auflösung von Metallen erst ein Oxyd oder Hydroxyd, welches dann von der Säure in ein Salz übergeführt wird, zum Beispiel von Blei in Salpetersäure, erst PbO, das dann durch Einwirkung auf $2\,HNO_3$ in $Pb(NO_3)_2$ übergeht, wobei Wasser entsteht. Dabei wird naturgemäss die Säure selbst durch Abgabe von Sauerstoff zum Theil auf niedere Oxydationsstufen zurückgeführt, wie bei der Auflösung von Silber in Salpetersäure salpetrige Säure (wenn auch in geringer Menge) und Stickoxyd (bei Erwärmung in sehr grosser Menge) aus der Salpetersäure hervorgehen. Ein Process gleich dem der Auflösung von Zink in Schwefelsäure wäre indessen auch bei der Salpetersäure möglich, da diese unter Umständen sich auch in die Ionen H und NO_3 spaltet. Praktisch verwirklicht scheint er noch nicht zu sein. Vielleicht kann man sich den thatsächlichen Vorgang der Auflösung, z. B. von Blei in Salpetersäure, so vorstellen. Die Salpetersäure besteht aus Molekeln HNO_3 und dissociirten Theilen O und HNO_2. Das Blei verbindet sich mit O zu Bleioxyd, PbO, dieses dissociirt sich in Blei und Sauerstoff, und da die Auflösung in zwei Theilen Salpetersäure vor sich geht, hätten wir die Molekeln PbO; Pb, $O : HNO_2 : 2\,HNO_3$. Nun dissociiren sich auch HNO_2 in HO und NO und HNO_3 in H und NO_3, alsdann sind die Molekeln PbO; Pb, $O : HNO_2$; HO, $NO : 2\,HNO_3$; 2 H, $2\,NO_3$. Verbindet sich das Pb mit $2\,NO_3$ zu $Pb(NO_3)_2$, so bleiben noch übrig O, 2 H, welche H_2O geben, sodann Salpetersäure, salpetrige Säure und deren Dissociationsproducte. Der ganze Vorgang ist offenbar sehr complicirt. In gleicher Weise dürfte

die Auflösung des Kupfers und anderer Metalle, welche sich mit zwei Molekeln NO_3 verbinden, vor sich gehen, nur dass weitere Complicationen durch Hydratisirung noch eintreten können. Einfacher scheint die Auflösung des Silbers in Salpetersäure zu sein, das Nitrat bildet sich mit nur einer Molekel NO_3 zu $AgNO_3$. Demnach bleiben von Dissociationsproducten nach dieser Bildung übrig O, HO, NO, H. Es entsteht Wasser, H_2O, HNO_2 wird durch O zu Salpetersäure oxydirt und NO, Stickoxyd, kann entweichen, wie das, namentlich in der Wärme, in der That sogar unter Aufbrausen, geschieht. Die Formeln nach dem Muster der früheren aufzustellen, hat gar keine Schwierigkeiten, wenn man die Molekelnarten kennt, mit denen zu rechnen ist.

Wir wollen noch den besonderen Fall der eigentlichen Substitution betrachten. In eine wässerige Lösung von Silbernitrat thun wir einen Kupferstab. Das Kupfer verdrängt das Silber aus seiner Verbindung, es bildet sich Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2$, und das Silber fällt aus. Wir haben uns die Lösung in Berührung zu denken mit Silber und mit Kupfer und in der Lösung Molekeln Silbernitrat $AgNO_3$, Silber Ag, Nitril NO_3, Kupfer Cu und Kupfernitrat $Cu(NO_3)_2$. Allerdings hydratisirt sich das Kupfernitrat noch, das behandeln wir später. Wir lassen alle bisherigen Bezeichnungen stehen und führen noch folgende ein. Die Verdrängung des Silbers müssen wir uns so denken, dass das Silbernitrat zum Theil dissociirt ist in Ag und NO_3. Die Auflösung des Kupfers selbst so, dass sich Kupfermolekeln zunächst physikalisch abspalten und das Kupfer sich mit dem Doppel-Ion $2NO_3$ vom Silbernitrat verbindet, dann müssen auf eine Molekel Kupfer zwei Molekeln Silber ausfallen. Die Molekelnarten in der Lösung sind $H_2O : 2AgNO_3$; $2Ag$, $2NO_3 : Cu : Cu(NO_3)_2$, indem noch von der Hydratisirung abgesehen ist. Dazu kommen die Molekelnarten $2Ag$ und Cu, mit denen die Lösung in Berührung steht. Der Fall entspricht also genau dem schon behandelten der Auflösung von Zink in verdünnter Schwefelsäure, statt H_2 wird $2Ag$ ausgefällt, statt $ZnSO_4$ bildet sich $Cu(NO_3)_2$. Da Silber und Kupfer in Wasser und auch in der wässerigen Nitratlösung so gut wie gar nicht löslich sind, haben wir in diesem Falle als Gleichgewichtsbedingungen

$$273)\quad \begin{cases} 2\,m'_{121}\,\Phi'_{121} - 2\,m'_{11}\,(\overline{\Phi}_{11}) - m'_{22}\,\overline{\Phi}'_{22} + m'_{122}\,(\Phi_{122}) = 0, \\ (\Phi_{122}) = \Phi'_{122}. \end{cases}$$

Die Indices beziehen sich der Reihenfolge nach auf Silbernitrat, Silber, wasserfreies Kupfernitrat, Kupfer. Setzen wir

$$\frac{1}{\overline{R}}\left(2\,\varphi'_{121} - \overline{\varphi}'_{22} + \frac{1}{\vartheta}\,[m'_{122}\,(\Phi_{122}) - 2\,m'_{11}\,(\overline{\Phi}_{11})]\right) = -\,log\,[K],$$

woselbst sich die (Φ) auf festes Kupfer bezw. Silber beziehen, so bekommen wir

$$274)\qquad \frac{\overline{c}'_{22}}{c'^{2}_{121}} = [K].$$

Die Wärmetönung ist, da $(\overline{\Phi}_{11})$ und (Φ_{122}) sich nicht ändern können, entsprechend früheren Fällen

275) $$\frac{J(\delta \overline{Q})}{\vartheta\, \delta \overline{V}'} = \frac{d\,p}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\delta \overline{V}' d\vartheta}\, \delta\,(log\,[K])\, \frac{d\,(M_{121})}{m'_{121}}.$$

Zuletzt noch die „Hydratisirung" der Körper. Ein einfaches Beispiel dafür ist die des Diamids, N_2H_4. Es verbindet sich in Wasser mit einer Molekel Wasser zu einem Hydrat $N_2H_4 + H_2O$, wobei Wärme frei wird. Das Hydrat löst sich dann unter Wärmeentwickelung im Wasser und nimmt dabei abermals eine Molekel auf, so dass, im Wasser gelöst, wir $N_2H_4 + 2\,H_2O$ haben. Dementsprechend ist auch die bei der zweiten Hydratisirung entwickelte Wärme fast ebenso gross wie die bei der ersten Hydratisirung. Etwas besonderes ist hierüber nicht zu sagen, es handelt sich um Erscheinungen analog der Verbindung von Substanzen. Hätten wir bei der Verdrängung des Silbers durch Kupfer noch beachtet, dass das Kupfernitrat sich hydratisirt, so wären zu der Gleichgewichtsbedingung noch die Glieder hinzugetreten $(\Phi'_0 - \overline{\Phi}'_{22})\, d\,M'_0$. Besteht zwischen $d\,M'_0$ und $d\,\overline{M}'_{22}$ keine Beziehung, so bleibt alles ungeändert und man hat nur noch die neue Gleichung

276) $$\overline{\Phi}'_{22} = \Phi'_0.$$

Ist aber eine solche Beziehung vorhanden, so muss diese eingeführt werden. Sei

277) $$d\,N'_0 = \alpha\, d\,\overline{N}'_{22},$$

so hätten wir nunmehr als erste Gleichgewichtsbedingung

278) $$2\,m'_{121}\,\Phi'_{121} - 2\,m'_{11}\,(\overline{\Phi}_{11}) - \overline{m}'_{22}\,\overline{\Phi}'_{22} + \alpha\,(m'_0\,\Phi'_0 - m'_{22}\,\overline{\Phi}'_{22}) + m'_{122}\,(\Phi_{122}) = 0.$$

α giebt an, mit wie viel Molekeln Wasser eine Molekel Kupfernitrat sich verbindet, je nach den Umständen ist α erfahrungsmässig 3 oder 6. Bringen wir auch das Φ'_0 in den Ausdruck für K, setzen also

279) $$\frac{1}{\overline{R}}\left(2\,\varphi'_{121} - (1+\alpha)\,\overline{\varphi}'_{22} + \frac{1}{\vartheta}\,[\alpha\, m'_0 \Phi'_0 + m'_{122}(\Phi_{122}) - 2\,m'_{11}\,(\overline{\Phi}_{11})]\right) = -\,log\,\{K\},$$

so wäre also

280) $$\frac{{c'_{22}}^{1+\alpha}}{{c'_{121}}^{2}} = \{K\}.$$

In gleicher Weise erledigen sich alle anderen Fälle.

In diesem ganzen Abschnitt ist die Dissociation (bezw. Association) unter dem Gesichtspunkte allein innerer sie bewirkender Kräfte behandelt worden, demgemäss sind auch die Φ innere thermodynamische Potentiale. Wenn äussere Kräfte hinzukommen, haben wir nach Gibbs' Lehre (Bd. II, S. 314 ff.) zu diesen inneren thermodynamischen Potentialen noch die Potentiale dieser äusseren Kräfte hinzuzufügen.

Die allgemeinen Formeln ändern sich also der Form nach nicht, nur dass in ihnen stets an Stelle einer Grösse Φ steht eine solche $\Phi + P$, wo P das entsprechende äussere Potential ist. Auch die besonderen Formeln erfahren an sich keine Aenderung, die Grössen K aber enthalten jetzt neben den Grössen φ auch die äusseren Potentiale und zwar in ganz der gleichen Weise wie diese Grössen.

Man bezeichnet vielfach die rein interne Dissociation mit dem Namen Hydrolyse, der natürlich nicht immer zutreffend sein kann. Dissociation durch äussere Einwirkung lernen wir namentlich in der Elektrolyse kennen, wir kennen sie aber auch schon durch Wärmewirkung. Die Elektrolyse wird uns in späteren Abschnitten eingehend beschäftigen.

86. Dampfspannung und Gefriertemperatur verdünnter Lösungen, Zusammenhang mit Dissociation.

Ueber Dampfspannung und Gefriertemperatur der Lösungen überhaupt ist in den beiden letzten Abschnitten des zweiten Bandes dieses Buches gehandelt worden. Hier ist dasjenige nachzutragen, was sich auf die verdünnten Lösungen besonders bezieht. Dabei sollen auch die betreffenden Formeln dem für solche Lösungen eingenommenen Standpunkte entsprechend nochmals abgeleitet werden, und in aller Genauigkeit.

a) Uebergang aus einem Zustand in einen anderen.

Es sei eine Lösung der Massen M_0', M_1', M_2', . . ., M_x' in einander gegeben, wozu auch das Lösungsmittel, dem die Masse M_0' zugeschrieben wird, gehören soll. Mit dieser Lösung und mit ihr in einem rings geschlossenen Raume in Berührung befinden sich die Massen M_α'', M_β'', M_γ'', . . ., welche chemisch mit den Massen M_α', M_β', M_γ', . . . identisch sein sollen, aber physikalisch einem anderen Aggregatzustand angehören, nämlich dem festen oder dampfförmigen. Gleichgewicht zwischen den beiden Systemen besteht, wenn überall gleicher Druck und gleiche Temperatur herrscht und ausserdem ist

$$1) \qquad \Phi_0' \delta M_0' + \Phi_1' \delta M_1' + \Phi_2' \delta M_2' + \cdots + \Phi_\alpha'' \delta M_\alpha'' + \Phi_\beta'' \delta M_\beta'' + \Phi_\gamma'' \delta M_\gamma'' + \cdots = 0.$$

So ergeben sich, weil $dM_\alpha' = -dM_\alpha''$, $dM_\beta' = -dM_\beta''$ u. s. f. sein muss, die üblichen Bedingungsgleichungen

$$2) \qquad \Phi_\alpha' = \Phi_\alpha'', \quad \Phi_\beta' = \Phi_\beta'', \quad \Phi_\gamma' = \Phi_\gamma'', \ldots$$

Gelten nun für zwei entsprechende Potentiale, etwa für Φ_i', Φ_i'', die Planck'schen Ausdrücke, so haben wir

$$3) \qquad \frac{1}{m_i'} (\bar{R} \log c_i' - \varphi_i') = \frac{1}{m_i''} (\bar{R} \log c_i'' - \varphi_i''),$$

woraus, indem

$$4_1) \qquad \frac{1}{\bar{R}}\left(\varphi_i' - \frac{m_i'}{m_i''}\varphi_i''\right) = -\log K_i$$

gesetzt wird, folgt

$$5_1) \qquad \frac{(c_i'')^{\frac{m_i'}{m_i''}}}{c_i'} = K_i.$$

Eine solche Beziehung müssen wir in Anspruch nehmen, wenn etwa die Lösung einen flüchtigen Stoff enthält, der verdampft und wenn das Molekulargewicht m_i'' seines Dampfes ein anderes ist als sein Molekulargewicht in der Lösung. K_i ist dann nicht bloss von Druck und Temperatur, sondern auch vom Verhältniss der beiden Molekulargewichte abhängig. Hat die gelöste Substanz mit ihrem Dampf das gleiche Molekulargewicht, so wird einfacher

$$5_2) \qquad \frac{c_i''}{c_i'} = K_i.$$

Die gleichen Formeln gelten, wenn wir eine feste Lösung haben, aus der Stoffe sublimiren können.

Wenn jedoch von einem Paar der Potentiale eines nicht durch den Planck'schen Ausdruck darstellbar ist, und überhaupt nur von Druck und Temperatur abhängt, haben wir es in den Ausdruck für K einzubeziehen. Es sei Φ_l' ein solches Potential. Indem wir dann setzen $m_l' \Phi_l' = \vartheta\, \mathfrak{P}_l'$, haben wir

$$4_2) \qquad \frac{1}{m_l''}(\bar{R} \log c_l'' - \varphi_l'') = \frac{1}{m_l'}\mathfrak{P}_l',$$

und es wird das jetzige K

$$6) \qquad \frac{1}{\bar{R}}\left(\frac{m_l''}{m_l'}\mathfrak{P}_l' + \varphi_l''\right) = \log (K_l'),$$

somit

$$7) \qquad c_l'' = (K_l').$$

Hier bestimmt die Grösse (K_l') die Concentration unmittelbar.

Ist umgekehrt Φ_n'' das nicht durch den Planck'schen Ausdruck darstellbare, oder nur von p und ϑ abhängige Potential, so hat man

$$8) \quad \frac{1}{m_n'}(\bar{R} \log c_n' - \varphi_n') = \frac{1}{m_n''}\mathfrak{P}_n'', \quad \frac{1}{\bar{R}}\left(\varphi_n' + \frac{m_n'}{m_n''}\mathfrak{P}_n''\right) = -\log (K_n'')$$

und

$$9) \qquad \frac{1}{c_n'} = (K_n'').$$

So ist eine gewisse Willkür der Darstellung nicht zu verkennen, die in diesem Falle um so erheblicher ist, als auch die Definition der Grösse K nicht eine durch feste Grundsätze zu leitende ist. Im Uebrigen sind die Bedingungsgleichungen für jede bei den Systemen gemeinschaftliche

Substanz unabhängig von allen anderen Substanzen, es sei denn, dass jedes der Potentiale überhaupt durch die allgemeine Beschaffenheit der Systeme mit bestimmt ist, was aber nur in den Grössen K zum Vorschein kommen könnte.

Als gemeinsam beiden Systemen sind zwei Stoffe angesehen, zwischen denen Massenaustausch stattfinden kann. Ist für einen Stoff eines Systems ein solcher Austausch mit mehreren Stoffen des anderen Systems möglich, so erweitert sich die betreffende Gleichgewichtsbedingung. Sei M'_a ein solcher Stoff, und die Stoffe, mit denen im zweiten System er Massen auszutauschen vermag, seien M''_{a1}, M''_{a2}, . . ., so haben wir

$$\Phi'_a\, d M'_a = -\,(\Phi''_{a1}\, d M''_{a1} + \Phi''_{a2}\, d M''_{a2} + \cdots),$$
$$d M'_a = -\,(d M''_{a1} + d M''_{a2} + \cdots),$$

und man muss wissen, in welchem Verhältniss der betreffende Stoff auf die anderen Stoffe sich zu vertheilen vermag. Geschieht das im Verhältniss von $a_1 : a_2 : \ldots$, so wäre

$$10) \qquad \Phi'_a = a_1 \Phi''_{a1} + a_2 \Phi''_{a2} + \cdots$$

Falls dieses Verhältniss bestimmt ist durch das der Dissociation, werden wir so auf die früheren Gleichungen und Auseinandersetzungen zurückgeführt.

Zu bemerken ist noch, dass die Molekelnconcentrationen in jedem System auf die Molekelnzahl dieses Systems selbst zu beziehen sind. Es ergiebt sich das aus der Trennung, in der die beiden Systeme bestehen und aus der Thatsache, dass selbst gemeinschaftliche Stoffe sich in ganz verschiedenen Zuständen befinden können. Also ist

$$11) \quad c'_i = \frac{N'_i}{N'_0 + N'_1 + N'_2 + \cdots}, \quad c''_i = \frac{N''_i}{N''_0 + N''_1 + N''_2 + \cdots}.$$

Nur solche Zustände könnten Zweifel darüber lassen, wie die Concentrationen zu berechnen sind, welche beide Systeme physikalisch gleich gestalten, etwa wie die kritischen. Dann hat man eben den Uebergang.

Wir berechnen nun die Wärmetönung bei dem Austausch von Stoffen zwischen den beiden Systemen. Genau wie in früheren Fällen finden wir für diese Wärmetönung

$$12) \quad \frac{J(\delta \overline{Q})}{\vartheta\, \delta V} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{d \vartheta\, \delta V} \big(d M'_0 \delta \Phi'_0 + d M'_1 \delta \Phi'_1$$
$$+ d M'_2 \delta \Phi'_2 + \cdots + d M''_0 \delta \Phi''_0 + d M''_1 \delta \Phi''_1 + d M''_2 \delta \Phi''_2 + \cdots\big).$$

Da also diejenigen Stoffe, zwischen denen Maassenaustausch nicht stattfindet, herausfallen, bekommen wir

$$13) \quad \frac{J(\delta \overline{Q})}{\vartheta\, \delta V} = \frac{d p}{d \vartheta} + \frac{1}{d \vartheta\, \delta V} \big[\delta(\Phi''_\alpha - \Phi'_\alpha)\, d M''_\alpha$$
$$+ \delta(\Phi''_\beta - \Phi'_\beta)\, d M''_\beta + \cdots\big],$$

somit unter Benutzung der Planck'schen Potentialausdrücke

$$14_1) \quad \frac{J(\delta\overline{Q})}{\vartheta\,\delta V} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{d\vartheta\,\delta V}\left[\left(\frac{1}{m''_\alpha}\frac{\delta c''_\alpha}{c''_\alpha} - \frac{1}{m'_\alpha}\frac{\delta c'_\alpha}{c'_\alpha}\right) dM''_\alpha + \left(\frac{1}{m''_\beta}\frac{\delta c''_\beta}{c''_\beta} - \frac{1}{m'_\beta}\frac{\delta c'_\beta}{c'_\beta}\right) dM''_\beta + \cdots\right]$$

oder

$$14_2) \quad \frac{J(\delta\overline{Q})}{\vartheta\,\delta V} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{d\vartheta\,\delta V}\left(\frac{1}{m'_\alpha}\delta log\frac{(c''_\alpha)^{\frac{m'_\alpha}{m''_\alpha}}}{c'_\alpha} dM''_\alpha + \frac{1}{m'_\beta}\delta log\frac{(c''_\beta)^{\frac{m'_\beta}{m''_\beta}}}{c'_\beta} dM''_\beta + \cdots\right),$$

zuletzt nach Gleichung 5_1)

$$14_3) \quad \frac{J(\delta\overline{Q})}{\vartheta\,\delta V} = \frac{dp}{d\vartheta} + \frac{\overline{R}\vartheta}{d\vartheta\,\delta V}\left(\frac{1}{m'_\alpha}\delta(log K_\alpha)\, dM''_\alpha + \frac{1}{m'_\beta}\delta(log K_\beta)\, dM''_\beta + \cdots\right)$$

entsprechend der Gleichung 260) im voraufgegangenen Abschnitt, und es sind über sie alle Betrachtungen anzustellen, die wir schon kennen. Beziehen wir uns aber nur auf hinreichend verdünnte Lösungen, so ist hier noch einiges besondere zu bemerken.

Es handele sich um isothermischen Uebergang der Stoffe aus dem einen System in das andere, dp ändert sich dann nur in Folge der Massenübergänge, also in Folge der Concentrationsänderungen. Diese Aenderungen bezeichnen wir mit $(dp)_\vartheta$ und haben

$$15_1) \quad (dp)_\vartheta = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\delta V}\left(\frac{1}{m'_\alpha}\delta(log K_\alpha)\, dM''_\alpha + \frac{1}{m'_\beta}\delta(log K_\beta)\, dM''_\beta + \cdots\right).$$

Ist der Vorgang ein isopiestischer, so wird

$$16) \quad J(\delta\overline{Q}) = +\frac{\overline{R}\vartheta^2}{d\vartheta}\left(\frac{1}{m'_\alpha}\delta(log K_\alpha)\, dM''_\alpha + \frac{1}{m'_\beta}\delta(log K_\beta)\, dM''_\beta + \cdots\right).$$

b) Erniedrigung der Dampfspannung, Erhöhung der Siedetemperatur.

An diese Formeln schliessen wir die weiteren Betrachtungen. Zunächst ist $\delta V'$ die Volumänderung beider Systeme. Bezeichnen v', v'' deren specifische Volumina, so wäre demnach

$$17_1) \quad \delta V = v'(dM'_\alpha + dM'_\beta + \cdots) + v''(dM''_\alpha + dM''_\beta + \cdots),$$

also auch

$$17_2) \quad \delta V = (v'' - v')(dM''_\alpha + dM''_\beta + \cdots) = (v'' - v')\, dM'',$$

indem mit dM'' die gesammte Maassenzunahme des zweiten Systems bezeichnet wird. Gleichung 15_1) geht hiernach über in

$$15_2)\ (dp)_\vartheta = \frac{\overline{R}\vartheta}{v' - v''}\left(\frac{1}{m'_\alpha}\delta(\log K_\alpha)\frac{dM''_\alpha}{dM''} + \frac{1}{m'_\beta}\delta(\log K_\beta)\frac{dM''_\beta}{dM''} + \cdots\right).$$

Wir behandeln zunächst den einfachsten Fall. Eine binäre Lösung enthalte einen flüchtigen und einen nichtflüchtigen Stoff. Ueber der Lösung befinde sich der Dampf des flüchtigen Stoffes und nur dieser. α beziehe sich auf den flüchtigen, β auf den nichtflüchtigen Stoff. Demgemäss ersetzen wir α durch 0, β durch 1. Es ist dann $c'_\alpha = c'_0$, $c'_\beta = c'_1$, $c''_\alpha = 1$, $c''_\beta = 0$, $dM''_\beta = 0$, $dM''_\alpha = dM''$, wobei noch die Gleichungen gelten

$$18)\qquad c'_0 = \frac{N'_0}{N'_0 + N'_1},\quad c'_1 = \frac{N'_1}{N'_0 + N'_1},$$

so dass wir haben

$$19)\quad (dp)_\vartheta = -\frac{\overline{R}\vartheta}{v'' - v'}\frac{1}{m'_0}d(\log K_0) = +\frac{\overline{R}\vartheta}{v'' - v'}\frac{1}{m'_0}d(\log c'_0).$$

Vernachlässigen wir das specifische Volumen v' der Lösung gegen das des Dampfes und führen für letzteres das Molekularvolumen v'' ein, so wird hiernach

$$20)\qquad (dp)_\vartheta = +\frac{\overline{R}\vartheta}{v''}\frac{m''_0}{m'_0}d(\log c'_0).$$

Hierin endlich setzen wir noch nach dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetz $v'' = \frac{\overline{R}\vartheta}{p}$, alsdann wird

$$21)\qquad \left(\frac{dp}{p}\right)_\vartheta = +\frac{m''_0}{m'_0}d(\log c'_0),$$

und integrirt über ein solches Intervall, dass sich dabei das Verhältniss der Molekulargewichte des Lösungsmittels und seines Dampfes nicht ändert

$$22_1)\qquad \log\frac{p_2}{p_1} = +\frac{m''_0}{m'_0}\log\frac{(c'_0)_2}{(c'_0)_1}$$

oder

$$22_2)\qquad \frac{p_2}{p_1} = +\left(\frac{(c'_0)_1}{(c'_0)_2}\right)^{-\frac{m''_0}{m'_0}}.$$

Diese Gleichung kann in doppelter Weise gedeutet werden. Erstens besagt sie, dass, wenn die Menge des gelösten nicht flüchtigen Stoffes in der Lösung erhalten und bei constanter Temperatur der Druck von p_1 auf p_2 gebracht wird, aus der Lösung soviel Lösungsmittel verdampft, bis die Concentration von $(c'_0)_1$ auf die aus obiger Gleichung zu berechnende Concentration $(c'_0)_2$ gestiegen ist. Oder, was auf dasselbe hinauskommt: geht unter Erhaltung der Menge des nicht flüchtigen Stoffes

durch die Verdampfung die Concentration des verdampfenden Lösungsmittels von $(c_0')_1$ allmählich in $(c_0')_2$ über, so steigt der Dampfdruck allmählich von p_1 auf den durch die Formel zu berechnenden Druck p_2. Das betrifft also alles die Lösung mit unverändertem gelöstem Stoff.

Wir können aber zweitens auch die Concentration des Lösungsmittels ohne Druckänderung und ohne Aenderung der Menge des Lösungsmittels dadurch von $(c_0')_1$ auf $(c_0')_2$ bringen, dass wir die Menge des gelösten, nicht flüchtigen Stoffes ändern. Da die Formel von dieser Menge ganz unabhängig ist, so würde folgen, dass auch in diesem Falle die Druckänderung nach ihr zu berechnen wäre.

Beide Betrachtungsweisen haben ihre Bedeutung, die eine für den Gang der Verdampfung, die andere für die Aenderung der Verdampfung durch Aenderung der Menge des gelösten Stoffes.

Bleiben wir zunächst bei der ersten stehen. Wir schreiben

$$22_3) \qquad \frac{p_2}{p_1} = \left(1 - \frac{(c_0')_2 - (c_0')_1}{(c_0')_2}\right)^{-\frac{m''_0}{m'_0}}$$

Benutzen wir ein nur kleines Intervall der Concentrations- oder Druckänderung, so geht diese Beziehung über in

$$23) \qquad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{m_0''}{m_0'} \frac{(c_0')_2 - (c_0')_1}{(c_0')_2}.$$

Es steigt also die Concentration des verdampfenden Lösungsmittels wie der Druck, und der Druck wie diese Concentration. Ist $p_2 > p_1$, so ist auch $(c_0')_2 > (c_0')_1$:

Bei constanter Temperatur verdampft um so weniger Lösungsmittel, je höher der Druck ist, unter dem die Lösung steht und umgekehrt ist der Dampfdruck um so grösser, je concentrirter die Lösung mit Bezug auf das Lösungsmittel ist. Da unter sonst gleichen Umständen die Concentration des Lösungsmittels um so grösser ist, je weniger andere Stoffe die Lösung gelöst enthält, so besagt der obige Satz auch, dass der Zusatz eines nicht flüchtigen Stoffes zu einer Flüssigkeit deren Dampfdruck herabsetzt und das führt schon zu der zweiten Betrachtungsweise. Wir denken uns die Flüssigkeit zuerst mit dem Zusatz des nicht flüchtigen Stoffes und dann ohne diesen Zusatz. Dabei soll $(c_0')_2$, also auch p_2, sich auf die reine Flüssigkeit beziehen, so dass also $(c_0')_2 = 1$ ist, und es wird

$$24_1) \qquad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{m_0''}{m_0'} [1 - (c_0')_1] = \frac{m_0''}{m_0'} c_1',$$

indem wir mit c_1' die Concentration der Lösung mit Bezug auf den nicht flüchtigen Stoff verstehen. Dieser merkwürdige und mit den folgenden Theorien so berühmt gewordene Satz stellt also die Dampfdruckerniedrigung einer Flüssigkeit durch Zusatz eines

nicht flüchtigen Stoffes als proportional der Molekeln-Concentration mit Bezug auf diesen nicht flüchtigen Stoff fest. Der Proportionalitätsfactor $\frac{m_0''}{m_0'}$ ist das Verhältniss des Molekulargewichts der Flüssigkeit im Dampfzustande zu dem im Flüssigkeitszustande in der Lösung. Dass dieser Factor nicht fehlen darf, hat Herr Planck zuerst nachgewiesen und betont [1]). Führen wir noch den Werth von c_1' ein, so geht die Gleichung über in

$$24_2) \qquad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{m_0''}{m_0'} \frac{N_1'}{N_0' + N_1'}.$$

N_1' ist die Gesammtzahl aller Molekeln des gelösten Stoffes, nicht dissociirter und durch Dissociation (oder Association) entstandener. Es sei die Menge zugesetzten nicht flüchtigen Stoffes M_1', das Molekulargewicht dieses Stoffes vor der Auflösung (m_1'), nach der Auflösung und etwaigen Dissociirung (bezw. Associirung) m_1', ferner die Molekelnzahl vor der Auflösung (N_1'), so wäre die Concentration, wenn die Molekeln sich ohne jede Aenderung lösen,

$$25) \qquad (c_1') = \frac{(N_1')}{N_0' + (N_1')} = \frac{1}{(m_1')} \frac{M_1'}{\frac{1}{m_0'} M_0' + \frac{1}{(m_1')} M_1'}.$$

Demnach haben wir

$$26) \qquad c_1' = (c_1') \frac{N_1'}{(N_1')} \frac{N_0' + (N_1')}{N_0' + N_1'}.$$

Handelt es sich nun um stark verdünnte Lösungen, so können wir im dritten Factor die Grössen (N_1') und N_1' gegen N_0' vernachlässigen, alsdann wird

$$27) \qquad c_1' = (c_1') \frac{N_1'}{(N_1')}.$$

Nach der Erklärung im ersten Abschnitt dieses Bandes, S. 11, und Gleichung 19) und 20) daselbst ist aber $\frac{N_1'}{(N_1')}$ der van't Hoff'sche Factor i, also haben wir

$$28) \qquad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{m_0''}{m_0'} (c_1')\, i,$$

eine Gleichung zur Bestimmung dieses wichtigen Factors i. Unmittelbare Versuche über Dampfdruckerniedrigung ergeben also diesen Factor durch die Beziehung

$$29) \qquad i = \frac{m_0'}{m_0''} \left(1 + \frac{(m_1')}{m_0'} \frac{M_0'}{M_1'}\right) \frac{p_2 - p_1}{p_1}.$$

Gewöhnlich wird angenommen, dass $m_0' = m_0''$ ist.

[1]) Thermodynamik, S. 234 ff.

Kaum ist es nöthig hinzuzufügen, dass die letzteren Gleichungen noch alle bestehen bleiben, wenn die Concentration c_1' nicht durch den Zusatz eines einzelnen Stoffes, sondern durch den beliebig vieler, aber nur nicht flüchtiger Stoffe erzielt ist. Die Grössen M_1' und i beziehen sich dann auf alle diese Stoffe zusammen im Durchschnitt.

Wenn durch die Lösung keine Dissociation (oder Association) bewirkt wird, ist $N_1' = (N_1')$ und $i = 1$. Findet man also aus Versuchen, dass die Grösse $\frac{m_0'}{m_0''}\left(1 + \frac{(m_1')}{m_0'}\frac{M_0'}{M_1'}\right)\frac{p_2 - p_1}{p_1}$ gleich 1 ist, so bedeutet das eben, dass der betreffende gelöste Stoff im Durchschnitt keine Dissociation in der Lösung erfahren hat. Ergiebt sich für diese Grösse mehr als 1, so ist überwiegend Dissociation des Stoffes in der Lösung erfolgt. Bringt sie weniger als 1, so muss umgekehrt überwiegend Association der Molekeln des Stoffes vorgegangen sein. Beobachtungen über Dampfdruckerniedrigung sind also geeignet, über Dissociation und Association aufzuklären.

Wir gehen zurück auf die Gleichung 28) und ersetzen i durch seinen Werth, so wird

$$30) \qquad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = \frac{m_0''}{m_0'}\frac{N_1'}{(N_1')}(c_1') = \frac{m_0''}{m_0'}\frac{(m_1')}{m_1'}(c_1').$$

Diese Gleichung würde lehren, das Molekulargewicht des gelösten Stoffes in der Lösung im Verhältniss zu dem im ungelösten Zustande zu ermitteln. Man kann es aber nicht erhalten, wenn nicht zugleich $\frac{m_0''}{m_0'}$ bekannt ist.

Beobachtungen über Dampfdruckerniedrigung habe ich im zweiten Bande bereits mitgetheilt (Abschnitt 79 und 80). Hier beziehe ich mich nur auf verdünnte Lösungen. Das Material ist wegen der Schwierigkeit der Beobachtungen — es handelt sich um Messung kleiner Grössen — nicht gerade reichhaltig. Ich führe die Ergebnisse von Dieterici[1]) und von Smits[2]) an, und zwar zum Theil in der schon von diesem letztgenannten gegebenen Gegenüberstellung, wobei ich nur bemerke, dass unter $\Delta p'$ die absolute Dampfdruckerniedrigung, dividirt durch die Zahl Grammmolekeln auf 1000 g Lösungsmittel, verstanden ist. Die folgenden Ergebnisse beziehen sich auf wässerige Lösungen von Chlornatrium, Kaliumnitrat, Rohrzucker, Schwefelsäure, Glycerin. Schwefelsäure ist zwar kein nichtflüchtiger Stoff, darf aber bei der Temperatur, bei welcher die zunächst mitzutheilenden Beobachtungen ausgeführt sind, 0°, als solcher behandelt werden. Ihre Dampfspannung bei dieser Temperatur beträgt höchstens 0,05 mm, während die des Wassers 4,62, also fast hundertmal so gross ist. Gleiches gilt für Glycerin. Die Concentrationen sind gegeben im Grammmolekel in 1000 g Wasser,

[1]) Wiedem. Ann. 62, 616 (1897); 67, 859 ff. (1899). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 385 ff. (1902).

welche 55,56 Molekeln Wasser enthalten. Also sind die Molekelnconcentrationen zu erhalten, wenn man die Zahl Grammmolekeln durch 55,56 dividirt, nachdem man die letztere Zahl um die betreffende Zahl jener Grammmolekeln der Substanz vermehrt hat. Man bekäme so die Zahlen (c_1'), die jedoch höchstens für Rohrzucker einige Bedeutung hätten, welche Substanz sich anscheinend nur sehr wenig, wenn überhaupt, in Lösung zersetzt. Man hat nun, wie bemerkt, bei 0°:

Nach Dieterici		Nach Smits		
Grammmolekeln in 1000 g H_2O	$\Delta p'$ in mm Hg bei 0°	Grammmolekeln in 1000 g H_2O	$\Delta p'$ in mm Hg bei 0°	i
		Chlornatrium, $(m_1') = 58{,}5$		
0,0690	0,152	0,0591	0,149	1,79
0,0976	0,156	0,0643	0,146	1,76
0,1500	0,150	0,1077	0,143	1,72
0,2176	0,148	0,1426	0,142	1,72
0,2996	0,1505	0,4527	0,141	1,70
0,4900	0,1515	0,4976	0,141	1,70
0,9788	0,1515	1,0808	0,143	1,723
		1,2521	0,144	1,730
		Kaliumnitrat, $(m_1') = 101$		
—	—	0,0400	0,153	1,84
—	—	0,1450	0,131	1,58
—	—	0,5997	0,1156	1,39
—	—	0,9288	0,1084	1,304
		Rohrzucker, $(m_1') = 342$		
0,1506	0,084	0,0509	0,084	1,00
0,2653	0,084	0,1723	0,086	1,03
0,4993	0,087	0,4541	0,087	1,05
1,0122	0,091	1,0098	0,090	1,08
		Schwefelsäure, $(m_1') = 98$		
0,0624	0,168	0,0951	0,169	2,03
0,1106	0,180	0,1208	0,156	1,87
0,1472	0,167	0,4215	0,160	1,93
0,2323	0,163	0,9762	0,172	2,06
0,4483	0,171			
0,9505	0,177			
		Glycerin, $(m_1') = 92$		
0,1180	0,081	—	—	—
0,2441	0,081	—	—	—
0,5038	0,084	—	—	—
1,0277	0,081	—	—	—

Glycerin verhält sich fast genau wie Rohrzucker. Da alle zur Anwendung gelangten Grammmolekelnzahlen gegen die Grammmolekelnzahl des Wassers nicht sehr in Betracht kommen, sind die gegebenen Werthe $\Delta p'$ sehr annähernd gleich $18 \frac{p_2 - p_1}{(c_1')}$ (daher molekulare Dampfdruckerniedrigung, molekular mit Bezug auf das Wasser), also nach Gleichung 30) entsprechend $m_0'' \frac{(m_1')}{m_1'} p_1$, und da die Grösse $m_0'' p_1$ in allen Fällen fast genau gleichen Betrag hat, können die Verschiedenheiten der $\Delta p'$ nur von den Verschiedenheiten der $\frac{(m_1')}{m_1'}$, nach Gleichung 28), der Grösse i herrühren. Die letzte Spalte enthält die aus den Smits'schen Versuchen abgeleiteten Werthe des i. Rohrzucker und Glycerin haben Werthe, die nur wenig von 1 abweichen. Demnächst kommt Kaliumnitrat, für das die Grösse i mit wachsender Concentration stark abnimmt, es nimmt auch in der That die Dissociation stark ab. Bei den beiden anderen Stoffen ist ein Gang der Grösse i kaum angedeutet; ob die zuerst eintretende Abnahme wirklich von einer bei weiterer Concentration eintretenden Zunahme gefolgt wird (der dann wieder Abnahme folgen müsste), ist nicht sicher. Zu vermuthen steht, dass es sich nicht allein um Dissociation handelt, sondern auch um Association, indem auch Hydratisirung stattfindet.

Herr Smits theilt auch eine Zahlenreihe, für Kupfersulfat, mit, aus der Werthe für i folgen, die kleiner sind als 1, etwa 0,8 bis 0,9 betragen. Hier müsste auf Association durch Hydratisirung geschlossen werden, die so bedeutend wäre, dass sie die sicher ebenfalls vorhandene Dissociation überwiegt. Der gleiche Beobachter hat auch Untersuchungen bei 100° angestellt, jedoch dabei unmittelber die Siedepunktserniedrigung ermittelt, weshalb wir auf diese Untersuchungen noch zurückzukommen haben. Zu bemerken ist jedoch, dass die Werthe für i nicht genau diese Grösse, sondern die $\frac{m_0''}{m_0'} i$ darstellen.

Will man für den Fall, mit dem wir uns hier beschäftigen, von den Vernachlässigungen in Gleichung 22_3) keinen Gebrauch machen, so lautet diese Formel

31)
$$\frac{p_2}{p_1} = (1 - c_1')^{-\frac{m_0''}{m_0'}},$$

$$\frac{p_2 - p_1}{p_1} = -1 + (1 - c_1')^{-\frac{m_0''}{m_0'}} = -1 + c_0'^{-\frac{m_0''}{m_0'}}.$$

Wir gehen jetzt über zu dem Fall isopiestischer Verdampfung, gleichfalls einer binären Lösung mit einem nichtflüchtigen Stoffe. Die Gleichung 16) giebt, indem die auf Maasseneinheit bezogene Verdampfungswärme des Lösungsmittels gleich r gesetzt wird

32) $$J m_0' r\, d\vartheta = \overline{R}\vartheta^2 d(\log K_0) = -\overline{R}\vartheta^2 d(\log c_0').$$

Integriren wir über ein Intervall $\vartheta_2 - \vartheta_1$ von ϑ, welches so klein ist, dass eine etwaige Veränderung von r nicht in Frage kommt und setzen noch $m_0' r = \mathfrak{r}'$, so wird

33_1) $$\frac{J}{\overline{R}}\mathfrak{r}'\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right) = +\log\frac{(c_0')_2}{(c_0')_1}.$$

Die beiden Deutungen, die dieser Gleichung verliehen werden können, entsprechen genau den Deutungen, die sich an die Gleichung 22_2) anschlossen. Wir haben aber

33_2) $$\frac{(c_0')_1}{(c_0')_2} = e^{-\frac{J}{\overline{R}}\mathfrak{r}'\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right)}$$

und für geringe Intervalle $\vartheta_2 - \vartheta_1$

34) $$\frac{(c_0')_1}{(c_0')_2} = 1 - \frac{J}{\overline{R}}\mathfrak{r}'\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right),\quad \frac{(c_0')_2 - (c_0')_1}{(c_0')_2} = \frac{J}{\overline{R}}\mathfrak{r}'\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right).$$

Beziehen wir wieder den Index 2 auf reines Lösungsmittel, so wäre hiernach

35) $$\frac{J}{\overline{R}}\mathfrak{r}'\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right) = c_1',$$

und wenn man einen mittleren Werth von ϑ_1 und ϑ_2 (genau genommen das geometrische Mittel) mit ϑ bezeichnet

36_1) $$\vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta^2}{\mathfrak{r}'}c_1',$$

was wir wieder wie die Gleichung 24_1) auf die verschiedensten Formen bringen können, wovon nur die folgenden zu erwähnen sind:

36_2) $$\vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta^2}{\mathfrak{r}'}(c_1')\,i.$$

36_3) $$m_0'\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{(c_1')} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta^2}{r}\,i.$$

Da alle Grössen positiv sind, haben wir $\vartheta_2 - \vartheta_1 < 0$, die Zusetzung des nichtflüchtigen Stoffes zur Flüssigkeit erhöht unter gleichem Druck den Siedepunkt. Die Erhöhung ist dem Quadrate der Siedetemperatur selbst, der molekularen Verdampfungswärme der reinen Flüssigkeit umgekehrt proportional und ausserdem proportional der Molekelnconcentration der Lösung mit Bezug auf den nichtflüchtigen Stoff. Die Formeln rühren von van't Hoff her, wie fast alle in diesem Abschnitt gegebenen. $\frac{\overline{R}}{J}$ ist nahezu 2.

Ich führe die bereits angedeuteten Ergebnisse des Herrn Smits an. $\Delta\vartheta'$ ist in der folgenden Tabelle die in Gleichung 36_3) auf der

linken Seite stehende Grösse $m_0' \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{(c_1')}$ mit entgegengesetztem Zeichen genommen und für $m_0' = 18$ gerechnet, da es sich überall um wässerige Lösungen handelt:

Grammmolekeln in 100 g H_2O	Siedepunktserhöhung	$\Delta\vartheta'$	i
	NaCl		
0,0500	0,050° C.	10,00	1,93
0,0750	0,075	9,99	1,93
0,1001	0,096	9,60	1,85
0,5001	0,471	9,42	1,82
1,0000	0,968	9,68	1,87
2,0798	2,120	10,00	1,97
	KCl		
0,0504	0,050	9,93	1,91
0,1008	0,091	9,03	1,74
0,5037	0,455	9,03	1,74
1,0074	0,926	9,19	1,77
	KNO_3		
0,0499	0,051	10,21	1,97
0,0998	0,095	9,52	1,83
0,4991	0,456	9,01	1,74
0,7486	0,618	8,65	1,67
0,9981	0,858	8,57	1,65

Die Werthe für i sind merklich constant, bei NaCl ist wiederum ein geringes Fallen und Wiederansteigen mit wachsender Concentration festzustellen, bei den beiden anderen Substanzen fällt die Zahl anscheinend ständig. Die Grösse i ist nach 36_3) constant, weil $\Delta\vartheta'$ nahezu constant ist. Herr Smits ist noch bis zu sehr hoher Concentration gegangen, er findet, dass die Grösse $18 \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{(c_1')}$ bei Lösungen von NaCl erst fällt und dann stetig ansteigt, sicher bis zu Concentrationen von mehr als 10 Grammmolekeln auf 100 Grammmolekeln Wasser (Siedepunktserhöhung 8° C.). Gleiches gilt für Lösungen von $NaNO_3$ bis zu Concentrationen von mehr als 30 Grammmolekeln auf 100 Grammmolekeln Wasser (Siedepunktserhöhung 20° C.). Lösungen von KNO_3 zeigen entgegengesetztes Verhalten, die betreffende Grösse fällt ständig bis zu Concentrationen von 36 Grammmolekeln auf 100 Grammmolekeln Wasser (Siedepunktserhöhung 15° C.). Für die Grösse i kann mit der Gleichung 36_3) hieraus nichts geschlossen werden, da diese Gleichung als Näherungsgleichung, lange bevor so hohe Concentrationen erreicht sind, den Werth verliert.

Nimmt man für Vergleichungen gleiche Molekelnconcentrationen an, nämlich 1 Grammmolekel auf 100 Grammmolekeln, so ist für verschiedene Lösungsmittel die molekulare Siedepunktserhöhung

$$37) \qquad m_0'(\vartheta_1 - \vartheta_2) = \frac{1}{100}\,\frac{\overline{R}}{J}\,\frac{\vartheta^2}{r} = 0{,}02\,\frac{\vartheta^2}{r}.$$

Die Grösse rechts hängt nur vom Lösungsmittel ab; in dem gleichen Lösungsmittel müssen alle Stoffe für je eine Grammmolekel, welche in das Lösungsmittel gethan wird und — falls keine Dissociation oder Association stattfindet — für jede Grammmolekel in der Lösung, die gleiche Siedepunktserhöhung aufweisen. Für Wasser als Lösungsmittel berechnet sich die Siedepunktserhöhung für eine Grammmolekel des zugesetzten Stoffes auf 5,2. Sie beträgt, wie wir gesehen haben, z. B. für NaCl fast das doppelte. Das bedeutet etwa, dass NaCl zu fast zwei Molekeln zersetzt wird. Folgende Zusammenstellung nach Arrhenius [1]) enthält weitere Angaben. Die berechnete molekulare Siedepunktserhöhung bezieht sich immer auf den betreffenden nichtflüchtigen Stoff als eine Grammmolekel vor der Auflösung, während nach der Auflösung in Molekeln mehr daraus geworden sein kann oder auch weniger:

Lösungsmittel, berechnete Siedepunktserhöhung	Gelöster Stoff	Beobachtete Siedepunktserhöhung
Benzol $m_0'(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 26{,}7$	Anthracen	26,2
	Naphtalin	24,7
	Benzil	26,0
	Phenylbenzoat	26,1
	Aethylbenzoat	25,0
	Benzoësäureanhydrid	26,9
	Benzoësäure	18,6
	Salicylsäure	21,0
	Phenylsalicylat	24,4
	Borneol	27,6
	Acetophenoxim	26,0
	Acetanilin	25,0
Chloroform $m_0'(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 36{,}6$	Naphtalin	36,2
	Campher	36,0
	Aethylbenzoat	34,5
	Benzoësäure	24,5
	Salicylsäure	26,5
Aethylalkohol $m_0'(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 11{,}5$	Benzil	11,1
	Phenylbenzoat	11,1
	Aethylbenzoat	10,3
	Benzoësäure	11,3

[1]) Lehrbuch der Elektrochemie, S. 61.

Lösungsmittel, berechnete Siedepunktserhöhung	Gelöster Stoff	Beobachtete Siedepunktserhöhung
Aethylalkohol $m_0'(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 11{,}5$	Salicylsäure	11,5
	Kaliumacetat	14,5
	Weinsäure	11,1
	Borneol	11,4
	Lithiumchlorid	13,2
	Quecksilberchlorid	11,8
	Cadmiumjodid	12,9
	Natriumjodid	16,8
Eisessig $m_0'(\vartheta_2 - \vartheta_1) = 25{,}3$	Anthracen	25,0
	Benzil	24,7
	Benzoësäure	25,0
	Natriumacetat	30,8

Die Zahlen stimmen oft mit den berechneten; bei solchen Stoffen wird das Molekulargewicht durch die Auflösung in dem betreffenden Lösungsmittel im Durchschnitt nicht geändert. In anderen Fällen sind sie grösser oder kleiner als die berechneten, die Stoffe erfahren dann in den Lösungsmitteln mehr Dissociation bezw. Association. Auch im Wasser bleiben manche Stoffe ungeändert, so ausser Rohrzucker und Glycerin, die wir schon kennen, Mannit, Borsäure, Quecksilberchlorid, Cadmiumjodid.

Wenn auch vom gelösten Stoffe ein Theil verdampft, sind dM_α' und dM_β'' von Null verschieden. Wir setzen dann $dM_\beta' = a\,dM_\alpha'$, also $dM_\beta'' = -a\,dM_\alpha'$, $dM'' = (1+a)\,dM_\alpha''$ und erhalten

$$38)\quad (dp)_\vartheta = -\frac{\overline{R}\vartheta}{v'' - v'}\,\frac{1}{1+a}\left(\frac{1}{m_\alpha'}\,d(\log K_\alpha) + \frac{1}{m_\beta'}\,a\,d(\log K_\beta)\right).$$

$$39)\quad Jr\,(d\vartheta)_p = \overline{R}\vartheta^2\left(\frac{1}{m_\alpha'}\,d(\log K_\alpha) + \frac{1}{m_\beta'}\,a\,d(\log K_\beta)\right),$$

also, wiederum unter Fortlassung von v'

$$40_1)\quad \log\frac{p_2}{p_1} = -\frac{m''}{1+a}\left(\frac{1}{m_\alpha'}(\log K_\alpha) + \frac{a}{m_\beta'}(\log K_\beta)\right)_1^2,$$

woselbst m'' das Molekulargewicht des Dampfes bedeutet.

Führen wir die Werthe für K_α, K_β ein, und ersetzen α durch 0, β durch 1, so wird

$$40_2)\quad \log\frac{p_2}{p_1} = -\frac{1}{1+a}\left(\frac{m''}{m_0'}\log\frac{(c_0'')_2^{\frac{m_0'}{m_0''}}(c_0')_1}{(c_0'')_1^{\frac{m_0'}{m_0''}}(c_0')_2} + \frac{a\,m''}{m_1'}\log\frac{(c_1'')_2^{\frac{m_1'}{m_1''}}(c_1')_1}{(c_1'')_1^{\frac{m_1'}{m_1''}}(c_1')_2}\right),$$

und indem wir den Index 2 wieder auf das reine Lösungsmittel anwenden:

$$41_1) \quad log\frac{p_2}{p_1} = -\frac{m''}{1+a}\left(\frac{1}{m_0'}\,log\frac{(c_0')_1}{(c_0'')_1^{\frac{m_0'}{m_0''}}} + \frac{a}{m_1'}\,log\frac{(c_1')_1}{(c_1'')_1^{\frac{m_1'}{m_1''}}}\right)$$

oder

$$41_2) \quad \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{-(1+a)} = \frac{(c_0')_1^{\frac{m''}{m_0'}}\,(c_1')_1^{\frac{a\,m''}{m_1'}}}{(c_0'')_1^{\frac{m''}{m_0''}}(c_1'')_1^{\frac{a\,m''}{m_1''}}},$$

und wenn c_1', c_1'' gegen c_0' und c_0'' sehr klein ist, so dass auch a eine kleine Zahl bedeutet:

$$42_1) \quad \frac{p_2}{p_1} = \frac{1+\frac{m''}{m_0'}\frac{c_1'+\frac{m_0'}{m_1'}a}{1+a}}{1+\frac{m''}{m_0''}\frac{c_1''+\frac{m_0''}{m_1''}a}{1+a}} = 1+\frac{m''}{m_0'}\frac{c_1'+\frac{m_0'}{m_1'}a-\frac{m_0'}{m_0''}\left(c_1''+\frac{m_0''}{m_1''}a\right)}{1+a}.$$

Demnach bleiben alle Schlussfolgerungen bestehen, nur dass an Stelle der wirklichen Concentration c_1' der Lösung zu setzen ist

$$\frac{c_1'+\frac{m_0'}{m_1'}a-\frac{m_0'}{m_0''}\left(c_1''+\frac{m_0''}{m_1''}a\right)}{1+a}$$

Aber wir haben

$$43) \quad m'' = \frac{m_0''N_0''+m_1''N_1''}{N_0''+N_1''} = \frac{m_0''N_0''}{N_0''+N_1''}(1+a) = m_0''(1+a)c_0'',$$

so dass auch wird

$$42_2) \quad \frac{p_2}{p_1} = 1+\frac{m_0''}{m_0'}\left[c_1'+\frac{m_0'}{m_1'}a-\frac{m_0'}{m_0''}\left(c_1''+\frac{m_0''}{m_1''}a\right)\right]c_0''.$$

$$44_1) \quad \frac{p_2-p_1}{p_1} = \frac{m_0''}{m_0'}\left[c_1'+\frac{m_0'}{m_1'}a-\frac{m_0'}{m_0''}\left(c_1''+\frac{m_0''}{m_1''}a\right)\right]c_0''.$$

Nun ist der grösste Werth, den c_0'' haben kann, 1. Daraus folgt, dass bei hinreichend verdünnten Lösungen die Zusetzung eines flüchtigen Stoffes zu einer Flüssigkeit eine geringere Dampfdruckerniedrigung ergiebt, als die eines nichtflüchtigen und zwar im Verhältniss von 1 zu c_0''. Freilich ist vorausgesetzt, dass nicht bloss $dM_1'' = a\,dM_0''$ ist, sondern auch $M_1'' = aM_0''$, was bei nur geringen Verdampfungen zulässig sein dürfte. Sonst hätten wir

$$44_2) \quad \frac{p_2-p_1}{p_1} = \frac{m''}{m_0''}\frac{1}{1+a}\left[c_1'+\frac{m_0'}{m_1'}a-\frac{m_0'}{m_0''}\left(c_1''+\frac{m_0''}{m_1''}a\right)\right]$$
$$= \frac{m''}{m_0'}\frac{1}{1+a}\left[c_1'-\frac{m_0'}{m_0''}c_1''+m_0'a\left(\frac{1}{m_1'}-\frac{1}{m_1''}\right)\right],$$

und es wäre wohl denkbar, dass unter Umständen auch $\frac{m''}{m_0''}\frac{1}{1+a}$

um so viel grösser ist als 1, dass der von c_1' abzuziehende Betrag $\frac{m_0'}{m_0''} c_1''$ dadurch mehr als ausgeglichen wird. Da übrigens c_0'' sehr nahe 1 ist, und auch m_0' von m_0'' sich nur wenig unterscheidet, kann man auch, indem noch die mit a multiplicirten Glieder fortgelassen werden, setzen

$$45) \qquad \frac{p_2 - p_1}{p_1} = c_1' - c_1'',$$

man hat also nur die Concentration des gelösten Stoffes im Dampfzustande abzuziehen. Herr Planck hat auf Grund anderer Betrachtungen eine ähnliche Formel abgeleitet wie die letzte Näherungsgleichung 45), doch steht im Nenner statt p_1 der Dampfdruck p_2 der reinen Flüssigkeit [1]). Der Unterschied ist gering. Er theilt folgende Reihe mit, die ihm zur Berechnung der Concentrationsdifferenz $c_1' - c_1''$ des gelösten Stoffes im flüssigen und im dampfförmigen Zustande dient. Das Beispiel bezieht sich auf Lösung von Ameisensäure in Wasser. Die Beobachtungen für c_1' und p_1 rühren von Konowalow her. Ich führe die Zahlen an.

$\vartheta_2 - 273$	p_1	p_2	$\frac{p_2 - p_1}{p_1}$	c_1'	c_1'' nach Formel 45)	c_1'' nach Planck's Formel
18,9	15,3	16,2	0,059	0,115	0,056	0,058
42,35	58,0	62,2	0,072	0,115	0,043	0,045
61,35	147,4	158,5	0,075	0,115	0,040	0,043
80,8	343,6	366,6	0,067	0,115	0,048	0,050
100,0	719,8	760,0	0,056	0,115	0,059	0,061

Die Abweichungen der nach den beiden Formeln berechneten Werthe für c_1'' sind sehr geringfügig. Im Uebrigen zeigt sich, dass der Werth des c_1'' in diesem Falle recht bedeutend ist, denn er beträgt fast ein Drittel des Werthes von c_1'. Herr Planck berechnet auch einen Fall, in welchem sogar c_1'' erheblich grösser ist als c_1', statt einer Dampfdruckerniedrigung tritt Druckerhöhung ein. Das betrifft die Lösung von Isobutylalkohol in Wasser. Die Zahlen sind folgende:

$\vartheta_2 - 273$	p_1	p_2	$\frac{p_2 - p_1}{p_1}$	c_1'	c_1'' nach Formel 45)	c_1'' nach Planck's Formel
18,1	18,9	15,4	— 0,19	0,016	0,21	0,23
40,3	71,7	55,8	— 0,22	0,016	0,24	0,27
59,4	193,9	144,8	— 0,25	0,016	0,27	0,32
70,9	331,3	242,6	— 0,27	0,016	0,29	0,34
81,55	516,15	377,8	— 0,27	0,016	0,29	0,34
91,0	746,05	545,8	— 0,27	0.016	0,29	0,34

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 408 (1888).

Ob aber die Berechnung für solche Fälle nach den genäherten Formeln noch zulässig ist, scheint mir sehr zweifelhaft. Die von mir gegebene Näherungsformel unter 45) würde ich hierfür nicht aufrecht erhalten können, es müsste bei der strengen Formel 41_2) verbleiben, zu deren Anwendung aber die nöthigen Daten fehlen. Herrn Planck's Berechnungsweise, die auf Reihenentwickelung beruht, scheint mir für solche Fälle auch nicht auszureichen, doch möchte ich mir ein Urtheil nicht anmaassen, zumal die Reihe nur bis zum zweiten Gliede benutzt ist.

Die Gleichung 39) ergiebt in genau gleicher Berechnung

$$46) \qquad \frac{J r d\vartheta}{\overline{R}\vartheta^2} = \frac{(c_0')_1^{\frac{1}{m_0'}} (c_1')_1^{\frac{a}{m_1'}}}{(c_0'')_1^{\frac{1}{m_0''}} (c_1'')_1^{\frac{a}{m_1''}}},$$

also mit den üblichen Näherungen

$$47_1) \qquad \vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta^2}{r'}\left[c_1' - \frac{m_0'}{m_0''}c_1'' + m_0' a\left(\frac{1}{m_1'} - \frac{1}{m_1''}\right)\right].$$

$$47_2) \qquad \vartheta_1 - \vartheta_2 = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta^2}{r'}\left(c_1' - \frac{m_0'}{m_0''}c_1''\right).$$

Der Siedepunkt wird durch Zusatz eines flüchtigen Stoffes weniger stark erhöht als durch Zusatz eines nicht flüchtigen. Doch handelt es sich immer um Erhöhung des Siedepunktes, wenn nicht etwa $c_1'' > c_1'$ ist, und ist die Formel durchaus auf verdünnte Lösungen zu beschränken.

Für diesen Fall lautet die von Herrn Planck auf anderem Wege abgeleitete Formel wie die Näherungsgleichung 47_2), in der noch $m_0' = m_0''$ gesetzt ist. Er berechnet wieder für die beiden genannten Lösungen die Werthe c_1''. Ich führe die Zahlen an, wobei zur Vergleichung mit der früheren Berechnung aus der Dampfspannung die Differenzen hinzugefügt sind, Δ nach der hier gegebenen Formel 45), Δ_P nach der Planck'schen Formel:

Ameisensäure					Isobutylalkohol				
ϑ_1	ϑ_2	c_1''	Δ	Δ_P	ϑ_1	ϑ_2	c_1''	Δ	Δ_P
18,9	18,0	0,055	— 0,001	— 0,003	18,1	21,4	0,23	+ 0,02	0,00
42.35	41,1	0,045	+ 0,002	0,000	40,3	45,1	0,27	+ 0,03	0,00
61,35	59,8	0,041	+ 0,001	— 0,002	59,4	65,8	0,31	+ 0,04	— 0,01
80,8	79,2	0,049	+ 0.001	— 0,001	70,9	78,3	0,32	+ 0,03	— 0,02
100,0	98,5	0,061	+ 0,002	0,000	81,55	89,5	0,32	+ 0,03	— 0,02
					91,0	99,5	0,32	+ 0,03	— 0,02

Aber es gilt von dieser Näherungsformel dasselbe, wie das, was von der anderen gesagt ist; es muss für solche Fälle die strengere Rechnung Platz greifen, wozu vielleicht die hier ermittelte Formel 46)

dienen könnte. Doch ist auch hierauf nicht viel Werth zu legen, da kaum anzunehmen ist, dass a eine Constante sein wird.

c) Gefrierpunktserniedrigung.

Die sämmtlichen Gleichungen sind unmittelbar auf die Theorie des Gefrierens von Lösungen zu übertragen. Wenn aus der Lösung der gelöste Stoff nicht mit ausfriert, haben wir für die Gefrierpunktsänderung

$$48) \qquad \vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)} = \frac{\overline{R}}{J} \frac{\vartheta^{(0)2}}{m_0' l} c_1' = \frac{\overline{R}}{J} \frac{\vartheta^{(0)2}}{l'} (c_1') i.$$

l bedeutet die Schmelzwärme des Lösungsmittels. Da rechts alle Grössen positiv sind, handelt es sich um eine Erniedrigung des Gefrierpunktes. Diese Beziehung hat eine so grosse Zahl von Prüfungen erfahren, dass es kaum möglich ist, sich in dem massenhaft angesammelten Beobachtungsmaterial noch zurecht zu finden. Ich werde mich auf die wichtigsten Angaben zu beschränken haben.

Es giebt sehr viele Lösungen, für welche die Voraussetzung, dass bei hinreichender Verdünnung der gelöste Stoff nicht mit ausfriert, zutrifft. Doch wird es auch Lösungen geben, für welche die Verdünnung schon sehr weit getrieben sein muss, damit das geschieht; dazu werden die schwer löslichen Substanzen gehören. Wenn Bernsteinsäure sich nur in sehr geringen Mengen in Wasser löst, ist die Lösung schon in grosser Verdünnung gesättigt. Friert nun Wasser aus, so wird rasch der Zustand der Sättigung erreicht und wiewohl die Lösung verdünnt ist, fällt doch Bernsteinsäure aus. Wir lassen solche Fälle vorläufig ausser Acht und nehmen also an, dass der gelöste Stoff nicht mit ausfällt.

Wir betrachten weiter Lösungen solcher Stoffe, bei denen letztere und das Lösungsmittel durch die Lösung keinerlei Veränderungen erfahren, also auch keine Dissociation und keine Association von Molekeln. Es ist dann $c_1' = \frac{1}{m_1'} \frac{M_1'}{\frac{1}{m_0'} M_0' + \frac{1}{m_1'} M_1'}$, und da M_1' sehr gering im Verhältniss zu M_0' sein sollte, auch mit hinreichender Annäherung

$$49) \qquad c_1' = \frac{m_0'}{m_1'} \frac{M_1'}{M_0'}.$$

Somit wird

$$50) \qquad \frac{M_0'}{M_1'} (\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}) m_1' = \frac{\overline{R} \vartheta^{(0)2}}{J l}.$$

Auf der rechten Seite dieser Gleichung stehen nur Grössen, die sich auf das Lösungsmittel beziehen. Also folgt, dass bei verdünnten Lösungen ohne Dissociation und Association der Molekeln die molekulare Schmelzpunkterniedrigung des Lösungsmittels bei gleicher Massenconcentration unabhängig ist von der Be-

schaffenheit des gelösten Stoffes. Diese Regel heisst nach ihrem Entdecker das Raoult'sche Gesetz. Es ist in der ausgiebigsten Weise von diesem Entdecker und von vielen Forschern an einer grossen Zahl von Lösungsmitteln und von gelösten Stoffen bewahrheitet worden. Für Wasser ist l gegen 79, $\vartheta^{(0)} = 273$, somit

$$51) \qquad \frac{M_0'}{M_1'} (\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}) m_1' = 1863.$$

Nimmt man $M_0' = 100$ für alle Fälle, so wird die Zahl 18,63. Aus eigenen Beobachtungen und aus Ermittelungen von Loomis giebt Herr Raoult [1]) folgende Zusammenstellung für die beobachtete Zahl:

	Rohrzucker	Aethylalkohol	Essigsäure	Weinsäure	Oxalsäure
Raoult	18,5	17,3	19,0	19,5	22,9
Loomis	18,8	18,4	18,8	19,5	24,1

Oxalsäure gehört nicht mehr hierher. Für Glycerin ergiebt sich 18,4, für Methylalkohol 18,5, Ameisensäure 19,3, Buttersäure 18,7, Magnesiumsulfat 19,2, Kupfersulfat 18,0, Dextrose 19,0 und ähnlich noch für manche andere Substanz. Für Lösungen in Benzol sollte zu Folge des Werthes von l und $\vartheta^{(0)}$ die betreffende Zahl betragen 53. Hinlänglich nahe dieser theoretischen Zahl kommen die beobachteten Werthe für Methyljodid, Chloroform, Chloral, Nitroglycerin, die alle zwischen 50 und 51 liegen. Aehnlich sind die Verhältnisse für Lösungen von Aceton, Benzaldehyd, Acetophenon, Campher, Acetoxim, Acetophenonoxim in Essigsäure. Kurz, es giebt flüssige Lösungen, für welche jenes Raoult'sche Gesetz sich bewahrheitet. Im Sinne der Theorie also sind Stoffe vorhanden, welche in Lösung keinerlei oder doch nur sehr geringe Veränderung erfahren, oder Veränderungen, die sich ausgleichen.

Herr Raoult theilt auch Ergebnisse für feste Lösungen, Legirungen, aus Versuchen der Herren Eycock und Neville, mit. Verglichen ist die Erstarrungstemperatur vor und nach Zusatz des Metalls, mit dem legirt werden sollte, und zwar beziehen sich die Angaben auf Zuschläge von einer Molekel zu lösendes Metall auf 100 Molekeln lösendes.

Gelöstes Metall	Lösendes Metall				
	Natrium	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
	Erniedrigung der Erstarrungstemperatur				
Lithium	— 1,3° C.	—	—	—	—
Natrium	—	— 4,5° C.	— 2,8	— 1,2	— 2,0
Magnesium	—	—	— 2,8	— 4,6	—

[1]) Sammlung Scientia, Cryoscopie, S. 54.

Gelöstes Metall	Lösendes Metall: Natrium	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
	Erniedrigung der Erstarrungstemperatur				
Aluminium	—	—	— 1,3	—	—
Kalium	— 3,6° C.	—	—	—	—
Nickel	—	—	—	—	—
Kupfer	—	— 3,6° C.	— 2,9	— 6,3	— 1,2
Zink	—	— 2,7	—	— 9,1	— 1,5
Arsen	—	— 4,7	—	— 5,9	— 0,8
Silber	—	+ 10,3 !	— 2,9	— 6,0	— 2,0
Palladium	—	— 2,2	— 2,8	— 6,5	— 2,0
Cadmium	— 3,4	—	— 2,4	— 4,1	— 2,0
Zinn	—	— 4,6	—	— 1,7	— 2,1
Antimon	—	— 4,6	+ 2,4 !	— 3,9	+ 3,0 !
Gold	— 4,5	— 1,6	— 2,9	— 6,4	— 2,1
Platin	—	— 4,5	—	— 6,4	— 2,1
Quecksilber	— 4,5	— 2,7	— 2,4	— 3,4	— 2,2
Thallium	— 4,2	— 4,5	— 2,9	0	— 2,0
Blei	—	— 4,4	— 2,8	—	— 2,1
Wismuth	—	— 4,5	— 2,4	— 7,0	—

In vier Fällen findet sich Erhöhung des Erstarrungspunktes. Im Uebrigen weichen die Zahlen in jeder Spalte immerhin nicht sehr von einander ab, wenn man die Schwierigkeiten der Untersuchung beachtet. Die mit einander am besten übereinstimmenden Zahlen giebt die Reihe mit Zinn als Lösungsmittels, abgesehen von Antimon; die Durchschnittszahl würde — 2,6 betragen, womit unter 13 Zahlen 12 fast genau übereinstimmen. In der Reihe für Cadmium als Lösungsmittel geben 9 Zahlen unter 12 Werthe, die zwischen 3,6 und 4,7 liegen, im Durchschnitt 4,4, wovon nur eine Zahl um 0,8 abweicht. Aehnlich liegen die Verhältnisse in der Reihe mit Wismuth als Lösungsmittel.

Für Stoffe, die dem Raoult'schen Gesetze entsprechen, muss auch, bezogen auf gleiche Molekelnzahlen, die van't Hoff'sche Beziehung gelten

$$52) \qquad (\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}) = 0{,}02 \frac{\vartheta^2}{m_0' l},$$

d. h., die auf gleiche Molekelnconcentrationen bezogenen Schmelzpunktserniedrigungen müssen im geraden Verhältniss des Quadrates der Schmelztemperatur und im verkehrten der molekularen Schmelzwärme stehen. Herr Raoult theilt folgende Ergebnisse mit:

Lösungsmittel	$(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})$ beob.	ber.	Lösungsmittel	$(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})$ beob.	ber.
$C_2H_4O_2$	0,65° C.	0,63	$C_{14}H_{10}$	0,67° C.	—
CH_2O_2	0,63	0,61	$C_{14}H_{14}$	0,40	—
$C_{12}H_{24}O_2$	0.22	0,23	$C_{19}H_{16}$	0,51	—
$C_{16}H_{32}O_2$	0,17	0,17	$C_2H_4Br_2$	0,63	0,63
C_6H_6O	0,79	0,80	$C_6H_5NO_2$	0,59	0,56
$C_{10}H_{20}O$	0,79	0,67	$C_6H_4N_2O_4$	0,58	—
$C_{10}H_{14}O$	0,55	—	$C_{12}H_{10}N_2$	0,45	—
C_8H_8O	0,47	—	C_7H_9N	0,50	0,46
$C_{13}H_{10}O$	0,54	—	$C_{12}H_{11}N$	0,52	0,58
C_6H_6	0,63	0,67	$C_{13}H_{13}N$	0,48	—
C_8H_{10}	0,41	0,40	$C_{11}H_9N$	0,55	0,73
$C_{10}H_8$	0,56	0,54			

Die Uebereinstimmung lässt mit zwei Ausnahmen gegen 12 Bestätigungen kaum etwas zu wünschen übrig. Nach dem Genannten sollen insbesondere organische Verbindungen ohne Hydroxylgruppe dem Gesetze entsprechen.

Substanzen, die dem Raoult'schen Gesetze folgen, haben in der Lösung das nämliche durchschnittliche Molekulargewicht wie im freien Zustande. Darauf komme ich später zurück.

Wenn dieses einfache Gesetz nicht erfüllt ist, kann die Molekular-Gefrierpunktserniedrigung einen geringeren oder einen grösseren Werth haben, als diesem Gesetz entspricht. Beides findet statt. Ein sehr bekanntes Beispiel für das erstere bilden viele Lösungen in Benzol. Die theoretische (nach dem Raoult'schen Gesetz) molekulare Gefrierpunktserniedrigung (bezogen auf 1 g gelösten Stoffes in 100 g Lösung) sollte 53,6 betragen, sie ist aber für

C_6H_6O	CCl_3CO_2H	CBr_3CO_2H	$C_3H_6O_2$	$C_{12}H_{24}O_2$
26,0	25,4	27,0	26,0	25,9

$C_6H_5(CH)_2CO_2H_2$	$C_3H_3O_2$
28,0	24,0

Der Durchschnitt wird 26, also etwa die Hälfte der theoretischen Zahl. Noch kleiner ist die betreffende Zahl für Ameisensäure, wofür sie 23,2 beträgt. Herr Arrhenius[1]) giebt für Lösungen in Benzol folgende Zusammenstellung:

[1]) Lehrbuch der Elektrochemie, S. 54.

Gelöster Stoff	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung	Gelöster Stoff	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung
Methyljodid	50,4	Anilin	46,3
Chloroform	51,1	Ameisensäure . . .	23,2
Schwefelkohlenstoff .	49,7	Essigsäure	25,3
Aethylenchlorid . . .	48,6	Benzoësäure . . .	25,4
Nitrobenzol	48,0	Methylalkohol . .	25,3
Aether	49,7	Aethylalkohol . .	28,2
Chloral	50,3	Amylalkohol . . .	39,7
Nitroglycerin	49,9	Phenol	32,4

Nach Herrn Raoult sollen Substanzen, die kein Hydroxyl enthalten, in Benzol sehr nahe seinem Gesetze folgen, Substanzen, die Hydroxyl besitzen, sollen etwa die Hälfte des theoretischen Betrages für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung ergeben. Das letztere bestätigt sich für die von ihm selbst mitgetheilten Ergebnisse, die Zusammenstellung von Arrhenius aber widerspricht ihm zum Theil.

Wie Benzol verhalten sich auch andere Lösungsmittel gegenüber gewissen Substanzen, so Essigsäure (theoretische Gefrierpunktserniedrigung 39) gegenüber Chloralanhydrid, Benzaldehyd, Benzophenon u. a. m.

Folgende Zahlen sind Raoult entnommen.

$C_2H_3O_2K$	: 39,0	H_2SO_4	: 18,6
$C_2H_3O_2NH_4$	: 35,0	HCl	: 17,2
$(C_2H_3O_2)_2Mg$	: 18,2		

Im Sinne der van't Hoff-Arrhenius'schen Theorie bedeutet ein solches Verhalten, wie auch schon Raoult erkannt hat, dass Molekel der gelösten Stoffe sich in dem betreffenden Lösungsmittel theilweise zu Molekelngruppen vereinigen, dass also für sie der van't Hoff'sche Factor i kleiner ist als 1 und der Arrhenius'sche Activitätscoëfficient α negativ ist, da statt Dissociation Association eintritt oder wenigstens die Association die Dissociation überwiegt, während bei den Stoffen, die dem Raoult'schen Gesetze entsprechen, entweder weder Association noch Dissociation vorhanden ist, oder beide sich das Gleichgewicht halten, so dass $i = 1$ wird.

Die dritte Gruppe von Lösungen umfasst die, für welche die molekulare Gefrierpunktserniedrigung grösser ist, als dem Raoult'schen Gesetze zu Folge erwartet werden darf. Für sie ist $i > 1$, und es besteht entweder nur Dissociation oder, wenn auch Association vorhanden ist, wird sie jedenfalls von jener überwogen. Das classische Beispiel bilden Lösungen in Wasser, das Gegenstück zu dem ebenfalls ausgeprägten Beispiel der Lösungen in Benzol. Die folgende Zusammenstellung ist wiederum dem Werke von Arrhenius entnommen. Die

theoretische (nach dem Raoult'schen Gesetz berechnete) molekulare Gefrierpunktserniedrigung ist 18,6, wie schon bemerkt:

Gelöster Stoff	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung	Gelöster Stoff	Molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung
Methylalkohol	17,3	Salzsäure	39,1
Aethylalkohol	17,3	Salpetersäure . . .	35,8
Glycerin	17,1	Schwefelsäure . .	38,2
Rohrzucker	18,5	Kalilauge	35,3
Ameisensäure	19,3	Natronlauge . . .	36,2
Phenol	15,5	Kaliumchlorid . .	33,6
Essigsäure	19,0	Natriumchlorid . .	35,1
Buttersäure	18,7	Calciumchlorid . .	49,9
Aether	16,6	Baryumchlorid . .	48,6
Ammoniak	19,9	Kaliumnitrat . . .	30,8
Anilin	15,3	Magnesiumsulfat .	19,2
Oxalsäure	22,9	Kupfersulfat . . .	18,0

Es sind auch hier Stoffe vorhanden, welche eine kleinere Zahl ergeben als die theoretische, auf die also Wasser so wirkt wie Benzol; eine sehr grosse Zahl von Stoffen führt aber zu Gefrierpunktserniedrigungen, welche doppelt bis fast dreimal so gross sind, als dem Raoult'schen Gesetz entspricht.

Eine zweite Frage knüpft sich an die besondere Form der theoretischen Beziehung zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Concentration. Der Formel zu Folge soll die Gefrierpunktserniedrigung jedenfalls bei hinreichend verdünnten Lösungen proportional sein der Molekelnconcentration; nach Gleichung 48) wäre $\frac{\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}}{c_1'}$ für einen und denselben Stoff im gleichen Lösungsmittel constant. Hier liegen nun die widersprechendsten Angaben vor; und man kann auch nicht mit Sicherheit behaupten, dass die Angelegenheit wirklich geklärt ist. Doch scheint mir Herr Abegg[1]) Recht zu haben, wenn er behauptet, dass man jene Forderung der Theorie erfüllt findet, wenn man sie eben an den Verhältnissen prüft, welche die Theorie voraussetzt, nämlich, dass es sich um hinreichend verdünnte Lösungen handelt. Allerdings lässt sich nicht allgemein sagen, wann eine Lösung schon als hinreichend verdünnt angesehen werden darf, das wird vom Lösungsmittel wie vom gelösten Stoff abhängen; für viele Fälle mag eine Lösung mit einer Molekel oder mehr gelöstem Stoff auf 1000 Molekeln Lösung schon als hinreichend verdünnt gelten, für andere könnte dieses Zahlenverhältniss noch zu gross sein. Späteren Auseinandersetzungen vor-

[1]) Wiedem. Ann. 57, 486 ff. (1898).

greifend, theile ich hier die von Herrn Abegg selbst angegebenen Zahlen für einige wässerige Lösungen mit, die er offenbar zu den hinreichend verdünnten rechnet. Die Verdünnungen beginnen mit etwa $^1/_4$ Molekel auf 1000 Molekeln Lösung. Es ist aber zu beachten, dass die Concentrationen mit den hinzugefügten Molekeln berechnet sind, also nicht mit den Molekeln, die sich in der Lösung nach etwaiger Dissociation befinden, weshalb sie mit (c_1') bezeichnet sind:

Kaliumchlorid

$\frac{(c_1')}{55{,}56}$	$\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$ beob.	ber.	$\frac{(c_1')}{55{,}56}$	$\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$ beob.	ber.
0,0049	0,0180° C.	3,70	3,60	0,0286	0,1002° C.	3,51	3,52
0,0097	0,0353	3,63	3,60	0,0291	0,1031	3,55*	3,52
0,0118	0,0431	3,64	3,60	0,0354	0,1238	3,50	3,51
0,0145	0,0528	3,63	3,58	0,0469	0,1625	3,47	3,50
0,0145	0,0509*	3,52	3,58	0,0583	0,2013	3,45	3,48
0,0193	0,0679	3,53	3,55	0,0583	0,2006	3,44*	3,48
0,0237	0,0832	3,51	3,53	0,0697	0,2384	3,43	3,47
0,0240	0,0837	3,49	3,53	0,1165	0,4007	3,44*	3,44

Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen rühren von Raoult her, sie schliessen sich den anderen sehr gut an.

Wäre (c_1') die wahre Concentration des gelösten Stoffes in der Lösung, so müssten alle Zahlen unter $\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$ einander gleich sein. Aber Kaliumchlorid zersetzt sich im Wasser, und um so mehr, je verdünnter die Lösung ist, (c_1') ist also kleiner als c_1', und um so kleiner, je höher die Verdünnung, so dass die angegebenen Quotienten nach der Richtung wachsender Verdünnung zunehmen müssen, was auch der Fall ist. In welchem Verhältniss (c_1') zu c_1' steht, lehrt nun die Theorie der Elektrolyse, die wir später kennen lernen werden; zieht man diese Theorie hinzu, so erhält man für die Grösse $\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$ die unter „ber." angegebenen Werthe, welche, wie man sieht, mit den unter „beob." aufgeführten übereinstimmen.

Nehmen wir Substanzen, die sich nicht dissociiren, so zeigt sich in der That, weil nun $(c_1') = c_1'$ ist, dass $\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$ fast constant ist. Folgende Angaben macht Herr Abegg:

Rohrzucker		Harnstoff		Alkohol		Weinsäure	
$\frac{(c_1')}{55{,}56}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$	$\frac{(c_1')}{55{,}56}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$	$\frac{(c_1')}{55{,}56}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$	$\frac{(c_1')}{55{,}56}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$
0,0044	1,84	0,0060	1,86	0,033	1,83	0,0052	1,84
0,0088	1,84	0,0120	1,86	0,065	1,85	0,0103	1,81
0,0131	1,86	0,0179	1,88	0,129	1,84	0,0154	1,82
0,0174	1,84	0,0238	1,89	0,257	1,85	0,0204	1,84
0,0216	1,88	0,0296	1,86			0,0254	1,83
0,0258	1,86	0,0353	1,84			0,0303	1,84
0,0300	1,84						
0,0341	1,83						
0,0382	1,82						
0,0422	1,83						

In keiner der Reihen ist irgend ein Gang für die Grösse $\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,55{,}56}{(c_1')}$ angedeutet. Die Molekularconcentrationen gehen bei Alkohol sogar bis fast zu 15 Molekeln auf 1000, bei den anderen Stoffen sind sie freilich viel geringer.

Wie wir wissen, ist die Formel 48), um deren Stichhaltigkeit es sich hier handelt, eine Näherungsgleichung der strengeren Beziehung

53) $$\frac{J}{R}\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} l\,\frac{d\vartheta}{\vartheta^2} = log\, c_0'.$$

Setzt man voraus, dass innerhalb des Intervalls $\vartheta_2 - \vartheta_1$ das l als von ϑ unabhängig angesehen werden darf, so giebt diese die Gleichung

54) $$log\, c_0' = \frac{J}{R}\left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_2}\right) l.$$

Herr Dahms[1]) hat diese genauere Formel für einige Lösungen, für welche die Versuchsdaten über die Schmelzpunktserniedrigung von ihm selbst ermittelt waren[2]), geprüft und eine auffallend gute Uebereinstimmung mit den Thatsachen über ein sehr grosses Intervall der Temperatur gefunden. Ich führe zwei Reihen an:

[1]) Wiedem. Ann. **64**, 513 ff. (1898). — [2]) Ibid. **54**, 497 ff. (1895).

Lösung von Aethylenbromid in Naphtalin, $\vartheta_2 = 352{,}9$, $\frac{i}{R} = 2264$				Lösung von Diphenylamin in Aethylenbromid, $\vartheta_2 = 282{,}7$, $i = 1352$			
	c'_0				c'_0		
$\vartheta_1 - 273$	beob.	ber.	Diff.	$\vartheta_1 - 273$	beob.	ber.	Diff.
79,87	1	1	—	9,73	1	1	—
77,84	0,955	0,955	0,000	9,38	0,994	0,994	0,000
70,44	0,845	0,842	+ 0,003	8,26	0,977	0,975	+ 0,002
64,92	0,758	0,753	+ 0,005	6,75	0,953	0,950	+ 0,003
59,5	0,678	0,675	+ 0,003	+ 3,81	0,905	0,903	+ 0,002
51.9	0,581	0,576	+ 0,005	— 0,28	0,839	0,839	0,000
40,5	0,449	0,447	+ 0,002	— 3,0	0,795	0,798	— 0,003
29,5	0,342	0,343	— 0,001	— 5,9	0,749	0,756	— 0,007
16,6	0,241	0,246	— 0,005				
4,0	0,169	0,172	— 0,003				

Aehnlich ist die Uebereinstimmung für Lösungen von Aethylenbromid in Diphenylamin und von Benzol in Diphenylamin. Die unter c'_0 als beobachtet angegebenen Zahlen beziehen sich auf (c'_0). Demnach wird auch die genauere Formel wahrscheinlich gerade für höhere und hohe Concentrationen Anwendung finden, weil erfahrungsmässig die Dissociation mit wachsender Concentration abnimmt. Ausserdem handelt es sich um Lösungen, die an sich keine bedeutende Dissociation aufweisen, so dass auf das Verhalten der genaueren Formel bei verdünnten Lösungen ein Schluss nicht zu ziehen ist; dass sie sich besser der Erfahrung anschliessen muss, als die abgekürzte Formel 48), ist selbstverständlich. Ich werde auf sie später zurückkommen, wenn es sich um Vergleichung mit den Ergebnissen der Elektrolyse handelt.

Herr Raoult und Andere haben ermittelt, dass, wenn man von den hoch verdünnten Lösungen zu den mässig verdünnten und dann zu den concentrirteren Lösungen übergeht und dabei die Abhängigkeit der Schmelzpunktserniedrigung von der unmittelbar gemessenen Concentration (c'_1) untersucht, in dem ersten Theil des Ueberganges Ungleichheiten und Complicationen vorhanden sind, später aber die Abhängigkeit mehr und mehr sich der nach einer linearen Function nähert. Uns interessirt an dieser Stelle gerade der erste Theil des Ueberganges. Aber in dieser Hinsicht sind die Ergebnisse der verschiedenen Beobachter meist kaum mit einander zu vereinen.

Die graphischen Zusammenstellungen, die Herr Ponsot[1]) gegeben hat, lassen die ausserordentlichen Divergenzen sehr klar erkennen.

Ich verweise zunächst auf die im zweiten Bande, S. 581 ff. mitgetheilten Ergebnisse nach Abegg, die gerade diesem Uebergang an-

[1]) Recherches sur la congélation des solutions aqueuses étendues, Paris 1896.

gehören. Von den anscheinend auch nicht ganz einwandfreien Ergebnissen Ponsot's selbst [1]) will ich nur die marcanten anführen, nach denen der genannte die von ihm untersuchten Lösungen eintheilt. Es handelt sich nur um wässerige Lösungen, die Concentrationen sind in Gramm auf 100 g Lösung gegeben; bei verdünnten Lösungen wären sie, um auf die Molekelnconcentrationen zu gelangen, noch mit dem betreffenden Molekulargewicht zu dividiren und mit 5,56 zu multipliciren:

Chlornatrium (Na Cl)			Rohrzucker ($C_{12}H_{22}O_{11}$)		
$\frac{58{,}40\,(c_1')}{5{,}56}$	$\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,5{,}56}{(c_1')}$	$\frac{342\,(c_1')}{5{,}56}$	$\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,5{,}56}{(c_1')}$
0,774	0,454° C.	34,27	0,924	0,051° C.	18,89
1,054	0,618	34,31	1,021	0,056	18,92
1,173	0,688	34,33	2,362	0,133	19,22
1,305	0,765	34,32	2,375	0,134	19,26
1,327	0,779	34,32	2,400	0,135	19,25
1,815	1,067	34,41	2,610	0,148	19,36
1,867	1,098	34,42	2,627	0,148	19,27
2,071	1,220	34,47	6,741	0,400	20,29
2,073	1,221	34,47	7,376	0,432	20,31
2,498	1,475	34,95	17,175	1,202	23,93
2,771	1,642	34,67	21,463	1,536	24,47
3,471	2,068	34,83	21,705	1,552	24,45
4,225	2,536	35,12	31,918	2,924	31,33
4,700	2,838	35,32	32,302	2,957	31,33
4,825	2,923	35,44			
5,151	3,145	35,71			

Kaliumsulfat (K_2SO_4)			Schwefelsäure (H_2SO_4)		
$\frac{135\,(c_1')}{5{,}56}$	$\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,5{,}56}{(c_1')}$	$\frac{98\,(c_1')}{5{,}56}$	$\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}$	$\frac{(\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)})\,5{,}56}{(c_1')}$
0,628	0,167° C.	46,24	0,073	0,034° C.	45,76
0,652	0,173	46,07	0,089	0,041	45,86
1,953	0,485	43,26	0,179	0,080	43,83
2,011	0,498	43,05	0,194	0,087	43,87
3,500	0,833	41,41	0,233	0,099	43,48
3,614	0,857	41,28	0,247	0,108	43,06
6,659	1,515	39,60	0,328	0,141	41,98
6,692	1,524	39,63	0,356	0,152	41,83
6,638	1,524	39,66	0,428	0,179	41,15
			1,243	0,487	38,43
			1,248	0,490	38,43
			2,165	0,828	37,49
			2,182	0,835	37,51
			4,232	1,649	38,18
			6,572	2,717	40,52
			7,497	3,179	41,55

[1]) Vergl. Abegg, Wiedem. Ann. 57, 493 ff.

Bei Chlornatrium und Schwefelsäure, beide starke Elektrolyte, fällt die molekulare Gefrierpunktserniedrigung mit wachsender Concentration, um dann wieder zu steigen, bei Kupfersulfat ist das spätere Wiederansteigen kaum angedeutet, bei Rohrzucker steigt die betreffende Zahl stetig. Die Concentrationen beginnen bei Chlornatrium mit etwa acht Molekeln, bei Zucker mit 1,5, bei Kaliumsulfat mit 2,5, bei Schwefelsäure mit 0,4 Molekeln auf 100 Molekeln Lösung. Also sind schon die Anfangsconcentrationen nicht unbeträchtlich und die Endconcentrationen sehr bedeutend.

Noch viel weiter in den Concentrationen gehen die schon erwähnten Beobachtungen von Dahms, nämlich weit über den Punkt hinaus, wo Lösungsmittel und gelöste Substanz ihre Rollen vertauschen, und es zeigt sich dabei, dass im Momente des Vertauschens der Rollen auch die Zahlen $\frac{\vartheta_2^{(0)} - \vartheta_1^{(0)}}{(c_1')}$ ihren Charakter wechseln, und zwar in einigen Fällen ziemlich unvermittelt, wie beispielsweise bei der Lösung Benzol-Essigsäure. Die Zahlen beginnen bei 0,75 Molekeln Essigsäure auf 100 Molekeln Lösung mit 0,67. Zwischen 27 und 30 Molekeln Essigsäure sind sie bis 0,51 gefallen, an dieser Stelle beginnt der Rollenwechsel und die Zahlen gehen über in 0,32, um bei weiterer Zunahme an Molekeln Essigsäure erst zu fallen bis 0,29 und dann wieder bis 0,31 zu steigen. Aehnlich sind die Verhältnisse bei einer Lösung von Aethylenbromid in Naphtalin. Beginnend mit 0,67 bei 0,7 Molekeln des Bromids fallen die betreffenden Zahlen bis 0,63, welche 14,4 Molekeln des Bromids entspricht. Nun beginnt der Rollenwechsel und die betreffenden Zahlen gehen über in 0,91, um dann stetig bis 0,56 zu fallen. Aber für Lösungen so hoher Concentrationen kommt die einfache Raoult-van't Hoff'sche Theorie überhaupt nicht mehr in Betracht. Die Rechnungen wären gegebenenfalls so auszuführen, wie es von Dahms geschehen ist. Ein rechtes Interesse, wenn es nicht der Nachweis der Anwendbarkeit der Formeln überhaupt ist, schliesst sich nicht daran, weil die physikalische Deutung kaum zu geben ist.

Wir kehren zurück zu der Formel 51). Sie enthält das Molekulargewicht der gelösten Substanz als Factor. Herr Beckmann [1]) hat sie angewendet, um aus seinen Versuchen dieses Molekulargewicht zu berechnen und mit dem theoretischen zu vergleichen. Nach dem Vorstehenden ist es kaum nöthig, darauf einzugehen und ich will nur kurz einige ausgeprägte Beispiele anführen. Das theoretische Molekulargewicht des Benzaldoxims (C_6H_5CHNOH) ist 121, aus den Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen in Benzol ergaben sich nach der Formel, in der eben die Concentrationen nach den Molekularverhältnissen vor der Lösung eingetragen sind, Zahlen, die mit wachsender Concentration von 126 bis 250 steigen. Aehnlich sind die Verhältnisse

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 638 ff., 715 ff. (1889).

für eine ganze Reihe anderer Körper, wenn als Lösungsmittel Benzol benutzt wird, immer steigen die berechneten Molekulargewichte über alles Maass hinaus. Nur bei Rechtscampher, dessen theoretisches Molekulargewicht 152 ist, beginnen sie mit 144 und wachsen trotz sehr stark ansteigender Concentration (26 g auf 100 g) nur bis auf 154, was dem theoretischen Werthe fast entspricht.

Wie stark dieses Anwachsen sein kann, zeigt folgende Zahlenreihe für Aethylalkohol:

Procentgehalt	Gefrierpunkts-erniedrigung	Molekular-gewicht des Alkohols
0,164	0,175° C.	46
0,494	0,480	50
1,088	0,875	61
2,290	1,360	83
3,483	1,705	100
5,811	2,220	128
8,843	2,725	159
14,63	3,445	208
22,58	4,180	265
32,45	5,000	318

Der theoretische Werth ist 46, die Zahlen der letzten Spalte steigen bis zum siebenfachen Betrage dieses Werthes. Es handelt sich eben um starke Associationen von Alkoholmolekeln in der Lösung, wodurch die Anwendung der Formeln überhaupt illusorisch wird, da der Grad dieser Association und seine Abhängigkeit von der Concentration nicht bekannt ist.

In Essigsäure ist das Verhalten ein schwankendes, für Aceton steigen die Molekulargewichte vom theoretischen Werth 58 bis zu 64, für Benzaldehyd steigen sie erst an und nehmen dann wieder ab, für Acetoxim sind sie fast constant, für Chloralanhydrid fallen sie stetig, ohne den theoretischen Werth zu erreichen. Aehnlich ist das Verhalten entsprechender Körper in Wasser.

Eine sehr grosse Zahl solcher Untersuchungen hat neuerdings Herr Auwers[1]) an der Hand experimenteller Bestimmungen der Herren G. Mann und E. Gierig ausgeführt. Qualitativ entsprechen die Ergebnisse den hier mitgetheilten. Doch kam es darauf an, wenn man das Verhalten des Benzols als Lösungsmittel als ein anomales ansieht, zu ermitteln, welchen Einfluss der Eintritt von Substituenten in die Constitutionsformel des Benzols auf dieses anomale Verhalten ausübt. Die Substituenten waren Alkyle, Chlor, Brom, Jod, sodann die Gruppen NO_2, CO_2R, Cy und CHO. Die Substitutionsproducte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 513 ff. (1903).

dienten dann als Lösungsmittel und es wurde aus den Molekulargewichtsermittelungen für in ihnen gelöste Stoffe mittelst Beobachtungen der Gefrierpunktserniedrigung auf den Einfluss der Substituenten geschlossen. Wegen der massenhaften Zahlen verweise ich auf die Originalabhandlung. Hier interessirt das Endergebniss. Dieses besteht darin, dass jede Substitution das anomale Verhalten des Benzols als Lösungsmittel verringert. „Den geringsten Einfluss übt die Methylgruppe." „An das Methyl schliessen sich die Halogene Chlor, Brom und Jod an", doch wirken diese erst mit zwei Molekeln. Kräftig wirkt die Nitrogruppe und noch stärker das Carboxalkyl (COH). „Eine Amidogruppe endlich hebt das Anomalisirungsvermögen gänzlich auf, ähnlich wie es Hydroxyl und Carboxyl thun."

Sehr geeignet für Molekulargewichtsbestimmungen in Lösungen sollte die Beobachtung der Dampfspannungsdepression sein, denn in der für diese geltenden Formel 30) steht gerade die unmittelbar erhältliche Grösse (c_1'). Freilich muss dann angenommen werden, dass $m_0' = m_0''$ ist, worauf, wie bemerkt, Herr Planck hingewiesen hat. Aber für viele Flüssigkeiten als Lösungsmittel wird das zulässig sein. Scheint doch selbst für Wasser $\frac{m_0''}{m_0'}$ sich nicht allzu sehr von 1 zu entfernen.

Es braucht kaum hervorgehoben zu werden, dass alle diese Angaben im Sinne der van't Hoff'schen Theorie gedeutet, die Abhängigkeit des Factors i vom Lösungsmittel, der gelösten Substanz und der Concentration feststellen, ganz so wie bei den Angaben aus den Dampfspannungsermittelungen. Vom osmotischen Druck habe ich hier absichtlich nicht gesprochen, es handelt sich bei allen diesen Bestimmungen um freie Lösungen, wenn man aber will, kann man statt des Factors i überall den osmotischen Druck setzen. Demnach wäre dieser bei manchen Lösungen den Gasgesetzen entsprechend (z. B. Lösungen von Rohrzucker in Wasser), bei anderen geringer (Lösungen in Benzol), bei noch anderen grösser, als den Gasgesetzen entspricht (Lösungen der Salze in Wasser). Aber er entspräche immer den Gasgesetzen, wenn man nur bei seiner Berechnung die Association und Dissociation zu berücksichtigen wüsste, abgesehen von dem Einflusse der Concentration überhaupt.

Es ist überall angenommen worden, dass die gelöste Substanz nicht mit ausfriert. Diese Annahme ist selbstverständlich unzulässig, wenn höhere Concentrationen in Betracht kommen. Manche Beobachtungen, so die von Ponsot, Dahms und Anderen sind sogar absichtlich bis zum theilweisen oder völligen Ausfrieren der gelösten Substanz geführt. Aber es giebt Substanzen, die anscheinend auch aus ganz verdünnter Lösung mit dem Lösungsmittel ausfrieren und so nach van't Hoff feste Lösungen bilden. Dahin gehört beispielsweise β-Naphtol gelöst in Naphtalin. Ueberhaupt sollen viele organische Verbindungen in Kohlenwasserstoffen gelöst zum Theil mit diesen ausfrieren, wie

Menthol mit Thymol, Azobenzol, Benzanilin mit Dibenzil u. s. f. Der Fall liegt genau so wie bei der Verdampfung, wenn die gelöste Substanz mit verdampfen kann, also fänden auch die betreffenden Formeln 38) bis 47) entsprechende Anwendung, worüber sich aber einstweilen nichts sagen lässt. Nur erhellt die Möglichkeit einer Umkehrung des Sinnes der Gefrierpunktsänderung durch die gelöste Substanz, wie bei wässerigen Lösungen von Isobutylalkohol von Herrn Planck für den Fall der Verdampfung rechnerisch nachgewiesen ist [1]).

Endlich ist noch eine Frage kurz zu streifen. Wenn eine Substanz in der Lösung sich dissociirt, wirken ihre Ionen beide gleich auf den Siedepunkt und auf den Schmelzpunkt des Lösungsmittels oder verschieden. Herr Ponsot [2]) glaubt aus seinen Versuchen das zweite entnehmen zu müssen, was dem Sinne der Arrhenius'schen Theorie widersprechen soll. Die Thermodynamik bleibt hierauf gerade in dem wichtigen Fall, dass ein Ausfrieren der gelösten Substanz nicht stattfindet, die Antwort schuldig, denn die Gleichgewichtsbedingungen unter 2) bestehen nur zwischen den Potentialen derjenigen Massen, welche zwischen Lösung und Dampf bezw. Lösung und Eis in Austausch treten können. Die Verhältnisse des gelösten, nicht mit übergehenden Stoffes innerhalb der Lösung kommen nicht in Frage. In der That enthalten auch alle Gleichungen eigentlich nur die Concentrationen der übergehenden Substanzen, z. B. c_0'. Die Concentration des in der Lösung verbleibenden Stoffes kommt in diese Gleichungen nur durch Umrechnung hinein, indem z. B. $1 - c_0' = c_1'$ gesetzt ist, und diese Concentration ist eine Art Collectivconcentration, indem sie sich auf den Complex aller in der Lösung verbleibenden Molekelnarten bezieht; dieser Complex ist der „gelöste Stoff". Wir kommen später auf die Frage zurück.

[1]) Danach ist auch die in Bd. II, S. 583 ff. behandelte Frage zu vervollständigen, dort ist die Möglichkeit des Mitausfrierens der gelösten Substanz nicht in Rechnung gezogen. — [2]) l. c. in den Thesen.

Fünfzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus.

87. Ueber Elektricität und Magnetismus.

Es ist nicht mit Sicherheit bekannt, auf welchen Substraten die Erscheinungen beruhen, die wir als elektrische und magnetische oder als elektromagnetische bezeichnen. Man hat früher von Elektricität und von Magnetismus, wie von Flüssigkeiten gesprochen und einen elektrischen Strom wie einen Flüssigkeitsstrom behandelt, und man musste diesen Flüssigkeiten Eigenschaften zuschreiben, welche die gewöhnlichen Flüssigkeiten nicht aufweisen. Diese Sprechweise ist geblieben, wenn man auch das Wort Flüssigkeit oder Fluidum vermeidet; man drückt sich noch jetzt so aus, wie wenn es sich bei Elektricität und Magnetismus um Substanzen handelte. Einige Zeit hindurch übte man die Vorsicht, sich dagegen zu verwahren, dass man mit dem Ausdruck die Sache treffen wolle. Aber nach Einführung der Elektronen in die Wissenschaft hat die Angelegenheit die wunderliche Wendung genommen, dass man, wenigstens der Elektricität, nicht allein eine Existenz in Raum und Zeit zuschreiben möchte, sondern sogar eine solche frei von jeder Gebundenheit an Materie, ja fast daran geht, an Stelle der Materie nunmehr Elektricität zu setzen; die Molekeln der Körper sollen bestehen aus Centralatomen verdichteter positiver Elektricität und sie umkreisenden kleineren Atomen negativer Elektricität. Diese Atome wären die Elektronen, von denen vornehmlich die negativen Elektronen beweglich sein sollen, wenngleich nach Versuchen von Wien auch den positiven eine gewisse Beweglichkeit zukommt. Mindestens aber soll, wenn Materie doch von Elektricität verschieden ist, in den Molekeln der Körper unterschiedslos ein Atom mit starker positiver Ladung versehen sein, während die anderen Atome schwächere negative Elektricität besitzen. In beiden Annahmen soll die Menge positiver Elektricität der der negativen gleich sein. Wir machen im

Folgenden von der zweiten Annahme Gebrauch und sprechen von der Elektricität als etwas von Substanz verschiedenem, bedienen uns aber gleichwohl der bei Substanzen üblichen Ausdrucksweise. Auch scheint mir einstweilen die Ersetzung der Atome durch Elektronen statt der Verbindung mit Elektronen oder dem Bestehen neben Elektronen noch allzu sehr mit gewissen Erfahrungen in Widerspruch sich zu befinden, wozu ich namentlich die Erscheinung rechne, dass man die beiden Elektricitätsarten der Körper zu trennen vermag, ja sogar einem Körper alle Elektricität einer Art entziehen kann, ohne gleichwohl den Körper irgendwie chemisch, nicht einmal wesentlich physikalisch, zu ändern. Wären die Elektronen die Atome selbst, so würde jede Ladung mit Elektricität eine Aenderung der Molekeln bedeuten, entweder im Sinne einer Dissociation der Molekeln, indem die Ladung aus den Elektronen der Körper selbst gebildet ist, oder in dem Sinne der Association, wenn Elektricität von Aussen zugeführt würde. Dieser durch die Erfahrung nicht bestätigten Schlussfolgerung kann man sich kaum entziehen. Eher zulässig ist es, den Magnetismus an Stelle der Substanz zu setzen und die Substanzatome als Magnetismusatome aufzufassen, denn der Magnetismus ist starr an die Substanz gebunden, man kann nicht ein Südmagnetismusatom von einem Nordmagnetismusatom trennen, wie man ein negatives Elektron von einem positiven zu scheiden vermag, und darum entfällt für den Magnetismus jene Schwierigkeit. Wir sehen jedoch auch bei dem Magnetismus davon ab und sprechen auch bei ihm als etwas von Substanz verschiedenem.

Die Thermodynamik nun der Elektricität und des Magnetismus unterscheidet sich von derjenigen der Substanzen dadurch, dass sie nicht wie bei diesen sie selbst betrifft, sondern die von ihnen ausgehenden Erscheinungen. Wir kennen keine thermische Ausdehnung, Verdampfung oder sonstige Veränderung einer Elektricität oder eines Magnetismus, und was etwa der Dissociation oder Association bei Substanzen ähnlich sehen könnte, die Scheidung der Elektricitäten und die Vereinigung betrifft eben zwei Elektricitäten entgegengesetzter Natur und hat wieder bei den Substanzen kein Analogon. Das aber trifft zu, dass alle Erscheinungen der Elektricität und des Magnetismus sich an Substanz vollziehen; ohne Substanz, frei, tritt nicht einmal Elektricität auf, wenn man nicht etwa gewisse Entladungserscheinungen aus der Bewegung oder Existenz reiner Elektricitätsatome erklären zu müssen glaubt, was aber einstweilen nicht in Betracht kommen dürfte. Ich schicke einen Abschnitt voraus, der die Theorie der Elektricität und des Magnetismus, insbesondere vom energetischen Standpunkte betrifft und schliesse mich dabei wesentlich den Ansichten von Maxwell, Helmholtz und Hertz an. Dabei werde ich überall zwischen Magnetismus und Elektricität unterscheiden, als ob beide grundsätzlich verschiedene Substrate wären. Das ist für die Entwickelungen bequemer. Es ist aber bekannt, dass nach Ampère, dem sich neuerdings auch Lorentz angeschlossen hat, die Wirkungen, die wir dem Magnetismus

zuschreiben, auch durch solche von elektrischen Strömen dargestellt werden können. Demnach wären die Molekularmagnete nur Molekeln, welche von Strömen umkreist werden. Die Frage, wodurch diese Ströme unterhalten werden, da jeder Strom Energie verzehrt, ist früher nur sehr unvollkommen beantwortet worden, indem man sagte, die Bahn dieser Ströme besitze ein unendlich hohes Leitungsvermögen, in welchem Falle kinetische Energie nicht entwickelt wird. Aber wenn die Ströme Leitungsströme sind, wird auch ihre Bahn Widerstand besitzen, denn wir kennen keine Substanz ohne Widerstand. Die Elektronentheorie bietet ein gutes Mittel, der Annahme von Leitungsströmen zu entgehen. Sie ersetzt sie durch Convectionsströme (S. 215). Auch diese wirken elektromagnetisch und jedes um ein positives Elektron kreisende negative bietet einen Convectionsstrom. Die mögliche Gesammtwirkung hängt nun von vier Momenten ab: von der Ladungsstärke eines Elektrons, von der Zahl der negativen Elektronen, welche eine Molekel zusammensetzen, von der Richtung der Bahnen der Elektronen im Verhältniss zu einander, von der Winkelöffnung dieser Bahnen. Die Ladungsstärke der Elektronen soll in allen Körpern die nämliche sein. Entscheidend ist dann die Zahl der Elektronen. Ist jedes Elektron an ein substantielles Atom gebunden, so werden wir zu erwarten haben, dass Körper mit hohem Atomgewicht eher Magnetismus annehmen als solche mit niedrigem. Körper werden auch um so stärker magnetisirbar sein, je mehr Bahnen der Elektronen gleich laufen, die Bahnen richten sich dann in Folge der elektrodynamischen Wirkungen schon so, dass sie möglichst in eine Ebene fallen. Laufen die Elektronen dagegen beispielsweise zur einen Hälfte nach einer, zur anderen nach der entgegengesetzten Richtung, so werden sich die Bahnen in zwei zu einander senkrechten Ebenen ordnen und sehr wenig magnetisch nach Aussen hervortreten können. Endlich die Winkelöffnung der Bahnen regelt ebenfalls die Stärke der magnetischen Wirkung, je grösser sie ist, d. h. je runder die Bahnen, um so bedeutender die Wirkung. Elektronen mit ganz zusammengedrückter Bahn würden gar nicht wirken. So bietet die Elektronentheorie eine Fülle von Gesichtspunkten, nach denen die magnetischen Eigenschaften der Substanzen beurtheilt werden können, wozu noch kommt, dass auch das positive Elektron in die Bewegung einbezogen werden kann, und das macht auch die Elektronen für die Erklärung des Magnetismus sehr bequem. Von den Schwierigkeiten des Energieverbrauches ist auch sie nicht frei, aber jedenfalls nicht so umstritten wie die Theorie der Molekularleitungsströme, denn es sind ja Fälle nachzuweisen, in denen Convectionsströme überhaupt keine kinetische Energie ausstrahlen (S. 219), während wir gegenwärtig andererseits auch wissen, dass Substanzen bestehen, welche beständig Energie in die Welt senden.

Gleichwohl lässt auch diese Hypothese in dem Wesen des Magnetismus Vieles unerklärt, und vom Diamagnetismus, wenn dieser nicht

als Differenzerscheinung angesehen werden kann, giebt sie, soviel ich sehen kann, gar keine Rechenschaft. Dieses Schicksal theilt sie aber mit allen anderen Theorien. Mathematisch ist zwischen Magnetismus und Diamagnetismus nicht zu unterscheiden, es handelt sich nur um Zeichenvertheilung. Es soll also auch der Diamagnetismus nur hervorgehoben werden, wo es nöthig ist.

88. Allgemeine Theorie der Elektricität und des Magnetismus und der elektromagnetischen Energien.

a) Elektrische und magnetische Kräfte, Dichten, Ströme, Polarisirungen und Energien.

Die Erfahrung lehrt, dass die elektrischen und magnetischen Erscheinungen, die zusammen oder, unter besonderen Umständen, getrennt auftreten können, abhängig sind von zwei Grössen, deren jede mechanisch so zu behandeln ist wie eine Kraft, also namentlich in drei Componenten zerlegbar ist. Wir nennen die eine die elektrische Kraft, die andere die magnetische Kraft. Sie lehrt ferner, dass diese Erscheinungen ausser von ihrem Ursprungsorte und ihrer Veranlassung noch weiter bestimmt sind durch die Eigenschaften der Substanzen, in denen sie sich abspielen. Giebt es Substanzen, in denen diese Erscheinungen völlig sich so geltend machen, wie sie es allein nach Art und Veranlassung thun sollten, so bezeichnen wir in ihnen die Erscheinungen als wahre Erscheinungen. Wir nehmen an, dass eine solche Substanz der „Aether" ist. In allen anderen Substanzen heissen sie dann die freien Erscheinungen, indem angenommen wird, dass, was zu den wahren Erscheinungen fehlt, durch die Substanzen gebunden ist, indem dafür in ihnen besondere Aenderungen auftreten. Die wahre „elektrische Kraft" sei R_e, die wahre „magnetische Kraft" R_m. Die Componenten bezeichnen wir mit X_e, Y_e, Z_e; X_m, Y_m, Z_m. Die gleichen Grössen für die freien Kräfte sollen durch dieselben Buchstaben mit Accenten symbolisirt werden. In Maxwell's Benennungsweise sind die freien elektrischen Kräfte bis auf einen Factor (4π) die dielektrischen Verschiebungen oder dielektrischen Inductionen, Polarisirungen. Wir bezeichnen ihre Componenten als solche durch die Buchstaben f, g, h. Die freien magnetischen Kräfte heissen nach Maxwell auch die magnetischen Inductionen oder magnetische Polarisirungen und sollen zu Symbolen haben die Buchstaben a, b, c.

Allgemein wird nach Maxwell angenommen, dass die freien Kräfte lineare Functionen sind der wahren Kräfte, man setzt

$$1) \quad \begin{cases} X'_e = 4\pi f = K_{xx} X_e + K_{xy} Y_e + K_{xz} Z_e, \\ Y'_e = 4\pi g = K_{yx} X_e + K_{yy} Y_e + K_{yz} Z_e, \\ Z'_e = 4\pi h = K_{zx} X_e + K_{zy} Y_e + K_{zz} Z_e. \end{cases}$$

$$2)\quad \begin{cases} X'_m = 4\pi a = \mu_{xx} X_m + \mu_{xy} Y_m + \mu_{xz} Z_m, \\ Y'_m = 4\pi b = \mu_{yx} X_m + \mu_{yy} Y_m + \mu_{yz} Z_m, \\ Z'_m = 4\pi c = \mu_{zx} X_m + \mu_{zy} Y_m + \mu_{zz} Z_m. \end{cases}$$

Die K heissen Dielektricitätscoëfficienten, die μ magnetische Inductionscoëfficienten. Beide Arten von Grössen sind von der Natur der Substanzen abhängig, innerhalb deren die betreffenden Erscheinungen sich abspielen. Eine andere Abhängigkeit zwischen den wahren und den freien Erscheinungen anzunehmen, hat sich noch nicht als erforderlich, wenigstens nicht als zweckmässig erwiesen.

Für isotrope Substanzen gehen die Gleichungen über in

$$3)\quad X'_e = 4\pi f = K X_e,\quad Y'_e = 4\pi g = K Y_e,\quad Z'_e = 4\pi h = K Z_e.$$

$$4)\quad X'_m = 4\pi a = \mu X_m,\quad Y'_m = 4\pi b = \mu Y_m,\quad Z'_m = 4\pi c = \mu Z_m.$$

Solche Medien haben also immer nur eine Constante K bezw. μ. Setzt man für einen besonderen Fall $K = 1$, $\mu = 1$, so spricht man damit aus, dass die freien Erscheinungen den wahren gleich sein sollen. Die freien Erscheinungen in anderen Substanzen werden relativ zu den freien Erscheinungen in dieser besonderen Substanz gemessen.

Für eine thermodynamische Beobachtung der Verhältnisse kommt es nun vor allem an auf die Energie der Erscheinungen. Wenn wir die bis jetzt als Kräfte bezeichneten Grössen wirklich als solche auffassen, wird die Energie zunächst aus der potentiellen Energie dieser Kräfte bestehen. Wir bezeichnen sie für die elektrischen Kräfte mit E_e, für die magnetischen mit E_m. Nach Maxwell setzt man für diese Energien innerhalb eines gewissen umgrenzten Raumes

$$5)\quad E_e = \frac{1}{2}\iiint (X_e f + Y_e g + Z_e h)\, dV,$$

$$6)\quad E_m = \frac{1}{2}\iiint (X_m a + Y_m b + Z_m c)\, dV.$$

dV ist ein Element des betrachteten Raumes. Bei isotropen Körpern gehen diese Gleichungen über in

$$7)\quad E_e = \frac{1}{8\pi}\iiint K R_e^2\, dV,$$

$$8)\quad E_m = \frac{1}{8\pi}\iiint \mu R_m^2\, dV.$$

Die potentiellen Energien (E_e), (E_m) für die Volumeneinheit sollen hiernach sein

$$9)\quad (E_e) = \frac{1}{2}(X_e f + Y_e g + Z_e h),$$

$$10)\quad (E_m) = \frac{1}{2}(X_m a + Y_m b + Z_m c),$$

und bei isotropen Substanzen

11) $$(E_e) = \frac{K}{8\pi} R_e^2,$$

12) $$(E_m) = \frac{\mu}{8\pi} R_m^2.$$

Im letzteren Falle ist die potentielle Energie proportional dem Quadrat der wahren Kräfte.

Wohl zu beachten ist, dass jede der beiden Kräftearten in doppelter Weise hervorgebracht sein kann, nämlich die elektrischen Kräfte ausser durch elektrische Zustände und Vorgänge auch durch magnetische, die magnetischen ausser durch magnetische Zustände und Vorgänge auch durch elektrische. Die obigen Ausdrücke beziehen sich auf die vollständigen Kräfte.

Unter Umständen haben die wahren Kräfte ein Potential. Nehmen wir dieses zunächst für die elektrischen Kräfte an und bezeichnen das Potential mit U_e, so wäre

13) $$X_e = -\frac{\partial U_e}{\partial x}, \quad Y_e = -\frac{\partial U_e}{\partial y}, \quad Z_e = -\frac{\partial U_e}{\partial z},$$

somit

14) $$E_e = -\frac{1}{2}\iiint \left(f\frac{\partial U_e}{\partial x} + g\frac{\partial U_e}{\partial y} + h\frac{\partial U_e}{\partial z}\right) dV.$$

Von diesem Ausdruck ausgehend, will ich die bekannten Gleichungen für die elektrischen Dichten und Mengen ableiten, die sonst durch besondere Annahmen über die Form des Potentials erlangt werden.

Nach dem Green'schen Satz (Bd. I, S. 46, Gleichung unter α) ist, indem mit dO ein Element der Oberfläche des Raumes V und mit n die nach Aussen von diesem Raume an dO gezogene Normale bezeichnet wird, falls die Fläche O keine Unstetigkeitsfläche für die Grössen f, g, h bildet,

$$15_1)\quad E_e = -\frac{1}{2}\iint U_e\,[f\cos(n,x) + g\cos(n,y) + h\cos(n,z)]\,dO + \frac{1}{2}\iiint U_e\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z}\right) dV.$$

Hätten wir nun eine gewöhnliche Substanz, deren potentielle Energie auf die Masseneinheit U_e wäre, so betrüge die potentielle Energie an der Stelle dV, wo die Substanz die Dichte ϱ' hat, $U_e \varrho' dV$ und die ganze potentielle Energie im Raume V wäre $\frac{1}{2}\iiint U_e \varrho' dV$. In Analogie damit setzen wir, indem mit ε_e ein Factor bezeichnet wird, der die Einheiten feststellt,

16) $$\varepsilon_e \varrho_e' = \frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z},$$

und nennen ϱ_e' die **Raumdichte der freien Elektricität** an der Stelle x, y, z. Ferner wäre die potentielle Energie gewöhnlicher Substanz, die **aussen** auf der Oberfläche O flächenhaft mit der Dichte σ' sich ausgebreitet befände, $\frac{1}{2}\iint U_e \sigma' d O$. Dementsprechend nennen wir $\sigma_e'^{(a)}$ die **freie elektrische Flächendichte** der Aussenbelegung von O und indem für die äussere Normale die betreffenden Symbole durch den Index a hervorgehoben werden, haben wir

17) $$\varepsilon_e \sigma_e'^{(a)} = f_a \cos(n_a, x) + g_a \cos(n_a, y) + h_a \cos(n_a, z).$$

Wenn die Grössen f, g, h an der Fläche O sich plötzlich ändern, haben wir in der Gleichung für E_e noch ein Glied hinzuzufügen, welches sich auf die innere Seite bezieht. Wir haben dann für die Flächendichte der Innenbelegung

18) $$\varepsilon_e \sigma_e'^{(i)} = f_i \cos(n_i, x) + g_i \cos(n_i, y) + h_i \cos(n_i, z).$$

Die ganze Dichte ist

19_1) $$\varepsilon_e \sigma_e' = \varepsilon_e(\sigma_e'^{(a)} + \sigma_e'^{(i)}) = f_a \cos(n_a, x) + g_a \cos(n_a, y) + h_a \cos(n_a, z) + f_i \cos(n_i, x) + g_i \cos(n_i, y) + h_i \cos(n_i, z),$$

oder auch

19_2) $$\varepsilon_e \sigma_e' = (f_a - f_i)\cos(n_a, x) + (g_a - g_i)\cos(n_a, y) + (h_a - h_i)\cos(n_a, z),$$

woraus noch folgt

19_3) $$\begin{cases} \varepsilon_e \cos(n_a, x)\, \sigma_e' = f_a - f_i, \\ \varepsilon_e \cos(n_a, y)\, \sigma_e' = g_a - g_i, \\ \varepsilon_e \cos(n_a, z)\, \sigma_e' = h_a - h_i. \end{cases}$$

Es wird aber für alle Fälle

15_2) $$E_e = -\frac{1}{2}\varepsilon_e \iint U_e \sigma_e' d O + \frac{1}{2}\varepsilon_e \iiint U_e \varrho_e' d V.$$

Unterscheiden wir von diesen **freien Dichten** die **wahren Dichten**, so sind diese

20) $$\varepsilon_e \varrho_e = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial X_e}{\partial x} + \frac{\partial Y_e}{\partial y} + \frac{\partial Z_e}{\partial z}\right).$$

21_1) $$\varepsilon_e \sigma_e = \frac{1}{4\pi}[(X_e^{(a)} - X_e^{(i)})\cos(n_a, x) + (Y_e^{(a)} - Y_e^{(i)})\cos(n_a, y) + (Z_e^{(a)} - Z_e^{(i)})\cos(n_a, z)].$$

21_2) $$\begin{cases} 4\pi \varepsilon_e \cos(n_a, x)\, \sigma_e = X_e^{(a)} - X_e^{(i)}, \\ 4\pi \varepsilon_e \cos(n_a, y)\, \sigma_e = Y_e^{(a)} - Y_e^{(i)}, \\ 4\pi \varepsilon_e \cos(n_a, z)\, \sigma_e = Z_e^{(a)} - Z_e^{(i)}. \end{cases}$$

Besteht ein Potential, so wird

22) $$\varepsilon_e \varrho_e = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial^2 U_e}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_e}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U_e}{\partial z^2}\right).$$

$$23_1) \qquad \varepsilon_e \varrho_e = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial U_e^{(a)}}{\partial n_a} + \frac{\partial U_e^{(i)}}{\partial n_i}\right).$$

$$23_2) \qquad \begin{cases} 4\pi\varepsilon_e \cos(n_a, x)\,\sigma_e = -\dfrac{\partial U_e^{(a)}}{\partial x_a} + \dfrac{\partial U_e^{(i)}}{\partial x_a}, \\ 4\pi\varepsilon_e \cos(n_a, y)\,\sigma_e = -\dfrac{\partial U_e^{(a)}}{\partial y_a} + \dfrac{\partial U_e^{(i)}}{\partial y_a}, \\ 4\pi\varepsilon_e \cos(n_a, z)\,\sigma_e = -\dfrac{\partial U_e^{(a)}}{\partial z_a} + \dfrac{\partial U_e^{(i)}}{\partial z_a}. \end{cases}$$

Genau so haben wir für die magnetische Energie und die magnetischen Dichten, indem hier ε_m zur Festsetzung der Einheiten dient,

$$24) \qquad E_m = -\frac{1}{2}\varepsilon_m \iint U_m \sigma_m' \, dO + \frac{1}{2}\varepsilon_m \iiint U_m \varrho_m' \, dV.$$

$$25) \qquad \varepsilon_m \varrho_m' = \left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right).$$

$$26_1) \qquad \varepsilon_m \sigma_m' = (a_a - a_i)\cos(n_a, x) + (b_a - b_i)\cos(n_a, y) + (c_a - c_i)\cos(n_a, z).$$

$$26_2) \qquad \begin{cases} \varepsilon_m \sigma_m' \cos(n_a, x) = a_a - a_i, \\ \varepsilon_m \sigma_m' \cos(n_a, y) = b_a - b_i, \\ \varepsilon_m \sigma_m' \cos(n_a, z) = c_a - c_i, \end{cases}$$

$$27) \qquad \varepsilon_m \varrho_m = \frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial X_m}{\partial x} + \frac{\partial Y_m}{\partial y} + \frac{\partial Z_m}{\partial z}\right).$$

$$28_1) \qquad \varepsilon_m \sigma_m = \frac{1}{4\pi}\left[(X_m^{(a)} - X_m^{(i)})\cos(n_a, x) + (Y_m^{(a)} - Y_m^{(i)})\cos(n_a, y) + (Z_m^{(a)} - Z_m^{(i)})\cos(n_a, z)\right].$$

$$28_2) \qquad \begin{cases} 4\pi\varepsilon_m \sigma_m \cos(n_a, x) = X_m^{(a)} - X_m^{(i)}, \\ 4\pi\varepsilon_m \sigma_m \cos(n_a, y) = Y_m^{(a)} - Y_m^{(i)}, \\ 4\pi\varepsilon_m \sigma_m \cos(n_a, z) = Z_m^{(a)} - Z_m^{(i)}, \end{cases}$$

und wenn ein magnetisches Potential vorhanden ist

$$29) \qquad \varepsilon_m \varrho_m = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial^2 U_m}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_m}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U_m}{\partial z^2}\right).$$

$$30_1) \qquad \varepsilon_m \sigma_m = -\frac{1}{4\pi}\left(\frac{\partial U_m^{(a)}}{\partial n_a} + \frac{\partial U_m^{(i)}}{\partial n_i}\right).$$

$$30_2) \qquad \begin{cases} 4\pi\varepsilon_m \sigma_m \cos(n_a, x) = -\dfrac{\partial U_m^{(a)}}{\partial x_a} + \dfrac{\partial U_m^{(i)}}{\partial x_a}, \\ 4\pi\varepsilon_m \sigma_m \cos(n_a, y) = -\dfrac{\partial U_m^{(a)}}{\partial y_a} + \dfrac{\partial U_m^{(i)}}{\partial y_a}, \\ 4\pi\varepsilon_m \sigma_m \cos(n_a, z) = -\dfrac{\partial U_m^{(a)}}{\partial z_a} + \dfrac{\partial U_m^{(i)}}{\partial z_a}. \end{cases}$$

Magnetische Potentiale bestehen wohl unter allen Umständen, elektrische anscheinend nicht immer, beispielsweise nicht innerhalb eines elektrischen Stromes. Abgesehen von den Gleichungen 22), 23), 29), 30) haben jedoch alle anderen allgemeine Gültigkeit. Die Gleichungen 22) und 29) gehen bekanntlich unter dem Namen der Laplace-Poisson'schen, die 23) und 30) unter dem der Coulomb-Gauss'schen. Bezeichnen wir übrigens die zu einer Fläche normalen Componenten der dielektrischen Verschiebungen mit $D^{(n)}$ und die der magnetischen Inductionen mit $H^{(n)}$, ebenso die der elektrischen wahren Kräfte mit $R_e^{(n)}$, die der magnetischen mit $R_m^{(n)}$, so ist auch

31 a) $$\varepsilon_e \sigma_e' = D^{(n_a)} + D^{(n_i)},$$

31 b) $$4\pi \varepsilon_e \sigma_e = R_e^{(n_a)} + R_e^{(n_i)}.$$

32 a) $$\varepsilon_m \sigma_m' = H^{(n_a)} + H^{(n_i)},$$

32 b) $$4\pi \varepsilon_m \sigma_m = R_m^{(n_a)} + R_m^{(n_i)}.$$

Die ganzen freien Elektricitäts- und Magnetismusmengen innerhalb eines Raumes V sind

$33_1)$ $$e' = \iiint \varrho_e' dV + \iint \sigma_e' dO_1 + \iint \sigma_e' dO_2 + \cdots,$$

$34_1)$ $$m' = \iiint \sigma_m' dV + \iint \sigma_m' dO_1 + \iint \sigma_m' dO_2 + \cdots;$$

die wahren

$33_2)$ $$e = \iiint \varrho_e dV + \iint \sigma_e dO_1 + \iint \sigma_e dO_2 + \cdots,$$

$34_2)$ $$m = \iiint \varrho_m dV + \iint \sigma_m dO_1 + \iint \sigma_m dO_2 + \cdots$$

Der Flächenintegrale sind so viele vorhanden, als Flächen mit Belegungen innerhalb des Raumes V bestehen. Da übrigens Magnetismen ausnahmslos überall, selbst im kleinsten Raume, in beiden Arten, und zwar in gleicher Menge vorhanden sind, haben wir

$35_1)$ $$m = \iiint \varrho_m dV + \iint \sigma_m dO_1 + \iint \sigma_m dO_2 + \cdots = 0,$$

ebenso ist

$35_2)$ $$m' = 0.$$

Sind magnetische Flächen nicht vorhanden, was die Regel bildet, so muss $\varrho_m = 0$ sein, also folgt

$35_3)$ $$\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} = 0.$$

Bei der Elektricität besteht eine ähnliche Beziehung nur in besonderen Fällen, z. B. wenn sie auf isolirten Körpern nur inducirt ist.

Den Ausdruck für die magnetische Energie können wir noch auf eine andere Form bringen. Wir gehen von der Gleichung 14) aus und schreiben entsprechend

$$6_2) \qquad E_m = -\frac{1}{2}\iiint\left(a\frac{\partial U_m}{\partial x} + b\frac{\partial U_m}{\partial y} + c\frac{\partial U_m}{\partial z}\right)dV.$$

Wir nehmen an, dass wir es nur mit räumlich vertheiltem Magnetismus zu thun haben, so wird also

$$6_3) \qquad E_m = \frac{1}{2}\varepsilon_m\iiint U_m\varrho_m' dV.$$

Ein Magnet besteht aus einem Aggregat von Molekularmagneten, deren jeder zwei entgegengesetzte, aber gleich starke Pole hat. Die Strecke, welche die beiden Pole verbindet, heisst die magnetische Axe des Molekularmagnetes. Es sei die Länge dieser Axe ds. Geht man von einem Pole zu dem anderen über, so ändert sich $\varrho_m' U_m$, da ϱ_m' in beiden Polen gleichen Werth hat, um

$$\varrho_m'\frac{\partial U_m}{\partial s}ds.$$

Der Raum, den ein Pol einnimmt, sei τ, so ist $\tau\varrho_m'$ die Menge freier Magnetismus eines Poles, und man nennt bekanntlich die Grösse $\tau\varrho_m' ds$ das magnetische Moment des Molekularmagnetes. Dividiren wir durch τ, so erhalten wir die Magnetisirung des Molekularmagnetes. Diese bezeichnen wir mit J'. Nun ist

$$\varrho_m'\frac{\partial U}{\partial s}ds = \varrho_m' dx\frac{\partial U_m}{\partial x} + \varrho_m' dy\frac{\partial U_m}{\partial y} + \varrho_m' dz\frac{\partial U_m}{\partial z}$$

$$= \varrho_m' ds\cos(ds,x)\frac{\partial U_m}{\partial x} + \varrho_m' ds\cos(ds,y)\frac{\partial U_m}{\partial y} + \varrho_m' ds\cos(ds,z)\frac{\partial U_m}{\partial z}.$$

Die Grössen

$$36) \quad J_x' = \varrho_m' ds\cos(ds,x), \quad J_y' = \varrho_m' ds\cos(ds,y), \quad J_z' = \varrho_m' ds\cos(ds,z)$$

sind die Componenten der Magnetisirung, die sich so verhalten, wie jede beliebige gerichtete Grösse. Es folgt aber, dass wir nunmehr haben

$$6_4) \quad E_m = \frac{1}{2}\varepsilon_m\iiint\left(J_x'\frac{\partial U_m}{\partial x} + J_y'\frac{\partial U_m}{\partial y} + J_z'\frac{\partial U_m}{\partial z}\right)dV$$

$$= -\frac{1}{2}\varepsilon_m\iiint(J_x' X_m + J_y' Y_m + J_z' Z_m)dV.$$

Die Grössen

$$37) \quad \bar{J}_x' = \iiint J_x' dV, \quad \bar{J}_y' = \iiint J_y' dV, \quad \bar{J}_z' = \iiint J_z' dV$$

sind die Componenten des magnetischen Momentes des ganzen magnetischen Raumes V.

Ganz dieselben Gleichungen kann man auch für die elektrische Energie ansetzen, wenn es sich um Räume handelt, die nur Dielektrica enthalten. Jede Molekel wird dann als mit zwei elektrischen Polen behaftet angesehen und hat eine elektrische Axe und ein elektrisches Moment.

Die Momente werden wie die Polarisirungen als lineare Functionen der magnetischen Kräfte angesetzt.

Eine dritte elektromagnetische Energie ist rein kinetischer Art und verdankt ihre Entstehung der weiteren Erscheinung des sogenannten „elektrischen Stromes". Man spricht von diesem Strome wie etwa von einem Flüssigkeits- oder Wärmestrome und schreibt ihm Intensität oder Stärke zu und Richtung. Die elektrischen Stromcomponenten werden so verstanden wie die Stromcomponenten eines Flüssigkeitsstromes.

Der elektrische Strom wird gegenwärtig als eine sehr zusammengesetzte Erscheinung aufgefasst, er soll im allgemeinsten Falle aus vier besonderen Ströme bestehen. Zunächst war es einer der grössten Fortschritte in unserer Wissenschaft, als Maxwell die Idee fasste, dass unter einem elektrischen Strom nicht bloss der gewöhnlich sogenannte Leitungsstrom durch Metalle oder Elektrolyte zu verstehen ist, sondern auch gewisse Veränderungen, welche innerhalb aller Substanzen, vornehmlich aber innerhalb der Nichtleiter, der Isolatoren, besser Dielektrica, vor sich gehen, einzubegreifen sind. Worin diese Veränderungen bestehen, ist so wenig bekannt, wie selbst, was eigentlich ein Leitungsstrom ist. Maxwell hat aber diese Veränderungen zu den Veränderungen der dielektrischen Verschiebungen in Beziehung gesetzt, ja sie diesen gleich angenommen, und bis jetzt hat diese Annahme nur zu den merkwürdigsten Bestätigungen durch die Erfahrung und zu dem Aufbau, eigentlich der ganzen neueren Strahlungstheorie der Elektricität geführt. Wir sprechen nunmehr dementsprechend von einem Leitungsstrome und einem Verschiebungsstrome oder Polarisirungsstrome[1]). Die Intensitätscomponenten des ersteren nennen wir u_1, v_1, w_1, die des letzteren u_2, v_2, w_2, die des ganzen Stromes u, v, w. Demnach soll, zunächst unter Abstandnahme von den zwei anderen Strömen, sein

$$38) \qquad u = u_1 + u_2, \quad v = v_1 + v_2, \quad w = w_1 + w_2.$$

Nach Ohm und Gustav Kirchhoff setzt man für beliebige Substanzen u_1, v_1, w_1 an als lineare Functionen der ganzen wahren elektrischen Kräfte, deren Componenten durch $\overline{X}_e$, $\overline{Y}_e$, $\overline{Z}_e$ bezeichnet sein sollen, also

$$39) \qquad \begin{cases} \varepsilon_s u_1 = l_{xx}\overline{X}_e + l_{xy}\overline{Y}_e + l_{xz}\overline{Z}_e, \\ \varepsilon_s v_1 = l_{yx}\overline{X}_e + l_{yy}\overline{Y}_e + l_{yz}\overline{Z}_e, \\ \varepsilon_s w_1 = l_{zx}\overline{X}_e + l_{zy}\overline{Y}_e + l_{zz}\overline{Z}_e, \end{cases}$$

woraus umgekehrt folgt

[1]) Hier erhellt, warum consequent von Polarisirungscomponenten, Polarisirungsstrom gesprochen wird. Der bekannte Polarisationsstrom ist eine ganz andere Erscheinung. Ich werde die Unterscheidung überall festhalten, um Verwechslungen zu vermeiden.

$$40) \quad \begin{cases} \frac{1}{\varepsilon_s}\,\overline{X}_e = r_{xx}u_1 + r_{xy}v_1 + r_{xz}w_1, \\ \frac{1}{\varepsilon_s}\,\overline{Y}_e = r_{yx}u_1 + r_{yy}v_1 + r_{yz}w_1, \\ \frac{1}{\varepsilon_s}\,\overline{Z}_e = r_{zx}u_1 + r_{zy}v_1 + r_{zz}w_1. \end{cases}$$

Die l heissen Leitungscoëfficienten, die r Widerstandscoëfficienten, ε_s ist ein Factor zur Feststellung der Einheiten und Benennungen. Was die Grössen $\overline{X}_e$, $\overline{Y}_e$, $\overline{Z}_e$ anbetrifft, so sind sie unmittelbar gleich X_e, Y_e, Z_e, falls keine anderen stromtreibenden Kräfte vorhanden sind als die durch die betreffenden Erscheinungen selbst hervorgerufenen. Kommen noch andere hinzu mit den Componenten L, M, N, so ist zu setzen

$$41) \quad \overline{X}_e = X_e + L, \quad \overline{Y}_e = Y_e + M, \quad \overline{Z}_e = Z_e + N.$$

Die Grössen $\overline{X}_e$, $\overline{Y}_e$, $\overline{Z}_e$ bezeichnet man auch als die Componenten der ganzen elektromotorischen Kraft. In isotropen Substanzen wird

$$42) \quad \varepsilon_s u_1 = l\,\overline{X}_e, \quad \varepsilon_s v_1 = l\,\overline{Y}_e, \quad \varepsilon_s w_1 = l\,\overline{Z}_e;$$

$$43) \quad \frac{1}{\varepsilon_s}\,\overline{X}_e = r\,u_1, \quad \frac{1}{\varepsilon_s}\,\overline{Y}_e = r\,v_1, \quad \frac{1}{\varepsilon_s}\,\overline{Z}_e = r\,w_1.$$

Das sind die eigentlichen Ohm'schen Gleichungen, auf die wir noch zurückkommen.

Was die Grössen u_2, v_2, w_2 anbetrifft, so ist also nach Maxwell

$$44) \quad \varepsilon_s u_2 = \frac{df}{dt}, \quad \varepsilon_s v_2 = \frac{dg}{dt}, \quad \varepsilon_s w_2 = \frac{dh}{dt}.$$

Die $\frac{df}{dt}$, $\frac{dg}{dt}$, $\frac{dh}{dt}$ sind die Aenderungen der Verschiebungscomponenten oder Polarisirungscomponenten in der Zeiteinheit.

Wir betrachten die Bewegung des Stromes durch einen Raum V, dessen Oberfläche O ist. Die in den Raum eintretende Stromcomponente senkrecht zur Oberfläche ist

$$45_1) \quad \nu = u\cos(n_i, x) + v\cos(n_i, y) + w\cos(n_i, z).$$

Die gesammte in den Raum während einer Zeiteinheit hineinströmende und aus ihm hinausströmende Elektricitätsmenge findet sich hiernach zu

$$46_1) \quad S = \iint [u\cos(n_i, x) + v\cos(n_i, y) + w\cos(n_i, z)]\,dO.$$

Es ist aber allgemein, wenn irgend eine Richtung p mit der inneren Normale n_i den Winkel n_i, p bildet und innerhalb des Raumes Unstetigkeitsstellen nicht vorhanden sind,

$$\iiint \frac{\partial \psi}{\partial p}\,dV = -\iint \psi\cos(n_i, p)\,dO,$$

somit wird

$$46_2) \qquad S = -\iiint \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right) dV.$$

Das ist die im Raume während der Zeiteinheit sich ansammelnde Elektricitätsmenge, und die Ansammlung geschieht, wie wenn die Elektricität daselbst in der Zeiteinheit bis zur Dichte

$$47) \qquad \lambda = -\left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z}\right)$$

anwüchse. Findet eine Ansammlung nicht statt, indem der Strom lediglich den Raum V passirt, ein Fall, der fast allein interessirt, weil der elektrische Strom sich wie eine incompressible Flüssigkeit bewegt, so hat man

$$48) \qquad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

Daraus ergiebt sich dann, dass der elektrische Strom nothwendig stets in sich zurückläuft. Die Bahn braucht nicht immer durch einen Leitungsstrom ausgefüllt und geschlossen zu sein, es kann auch ein Verschiebungsstrom die Vervollständigung der Bahn übernehmen, wie beispielsweise bei der Ladung und Entladung eines Condensators; der schliessende Verschiebungsstrom bewegt sich in den Funkenstrecken des Ladungs- und Entladungskreises, sowie in dem Dielektricum des Condensators zwischen dessen Belegungen.

Bezeichnen wir mit s den ganzen Strom, so dass ist

$$49) \qquad s = \sqrt{u^2 + v^2 + w^2},$$

so können wir auch schreiben

$$45_2) \qquad v = s\cos(s, n).$$

Nun besteht die Gleichung 46_1), die hierdurch übergeht in

$$46_3) \qquad S = \iint s\cos(s, n)\, dO,$$

beliebig für geschlossene, aber auch für offene Räume, also auch für begrenzte Flächen. Ist für eine solche Fläche $\cos(s, n) = 1$, so wird sie in allen Punkten senkrecht vom Strome getroffen, und sie heisst dann eine Niveaufläche. Haben wir für alle Punkte $\cos(s, n) = 0$, so läuft der Strom parallel der Fläche und diese ist eine Stromfläche. Wenn die Fläche röhrenförmige Gestalt hat, so bewegt sich der Strom so, als wenn er diese Röhre durchflösse, wie Wasser ein Leitungsrohr. Die Querschnitte der Röhre sind Niveauflächen und bei stationärer Bewegung muss die ganze Strommenge, die einen Querschnitt passirt, auch durch jeden anderen gehen. Eine sehr enge Stromröhre nennen wir einen Stromfaden und eine unendlich enge eine Stromlinie. Den ganzen elektrischen Strom können wir uns aus solchen an einander gelagerten Stromlinien zusammengesetzt denken. Ist q der Querschnitt

einer Stromlinie, s die Stromstärke daselbst, so bleibt sq längs der ganzen Stromlinie constant; die Stromstärke variirt umgekehrt proportional dem Querschnitt. Setzen wir für die Grösse sq, welche die einen Querschnitt einer Stromlinie in der Secunde passirende Strommenge ist, einen bestimmten Betrag fest, und wählen die Querschnitte für jede Stromlinie so, dass dieser Betrag längs der ganzen Stromlinie gültig ist, so werden die verschiedenen Stromlinien verschiedenen Querschnitt haben können, aber alle werden durch die gleiche Strommenge durchzogen. Sei also jener constante Betrag $sq = a$. Wir denken uns das ganze Bündel Stromlinien, welches vorhanden ist, von einer Fläche F durchschnitten, so enthält diese alle Querschnitte q der einzelnen Stromlinien. Die Zahl dieser Querschnitte entspricht der Zahl sie passirender Stromlinien. Legen wir Flächen an verschiedenen Stellen des Stromes, und zwar alle gleich an Inhalt, so misst die jeweilige Zahl Stromlinien, welche durch sie geht, die Stromdichte an den verschiedenen Flächen. Die Zahl N der eine Fläche O passirenden Stromlinien ist nichts anderes als die Grösse

$$50) \qquad N = SO.$$

Alle die Versinnbildlichungen sind unmittelbar der Substanzbewegung, insbesondere der Flüssigkeitsströmung entnommen. Die thatsächlichen Verhältnisse können ganz andere sein.

Diese Gleichungen und Versinnbildlichungen gelten für den ganzen Strom. Sie bestehen auch für jeden der beiden Theile des Stromes, Leitungsstrom und Verschiebungsstrom, wenn der andere Theil nicht vorhanden ist. Findet nur ein Verschiebungsstrom statt, so haben wir für ihn

$$51) \quad \varepsilon_s S_2 = \iint \left(\cos(n,x) \frac{df}{dt} + \cos(n,y) \frac{dg}{dt} + \cos(n,z) \frac{dh}{dt} \right) dO,$$

also wenn die Fläche selbst sich nicht ändert

$$52_1) \quad \varepsilon_s S_2 = \iint \frac{d D^{(n)}}{dt} dO = \frac{d}{dt} \iint D^{(n)} dO = \varepsilon_e \frac{d}{dt} \iint \sigma_e' dO.$$

Das Doppelintegral giebt aber die ganze, auf der Oberfläche O flächenhaft vertheilte freie Elektricität, nennen wir diese Σ', so folgt

$$52_2) \qquad \varepsilon_s S_2 = \varepsilon_e \frac{d\Sigma'}{dt}.$$

Der Verschiebungsstrom hat also zur Folge, dass durch die Oberfläche des betreffenden Raumes Elektricität sich schiebt, während im Innern alles ungeändert bleibt. Indem man von einem aus der Lehre vom Magnetismus genommenen Bilde ausgeht, stellt man sich dieses bekanntlich in folgender Weise vor. Man setzt voraus, dass jede Molekel des betreffenden Körpers zwei elektrische Pole hat, einen positiven und einen negativen Pol. Wirken Kräfte auf die Molekeln, so sollen sich die Molekeln drehen. An der Oberfläche nun drehen sich

positive oder negative Pole nach Aussen; sie gehen also durch die Fläche von Innen nach Aussen, und dieses Hindurchgehen ist eben der Verschiebungsstrom. Nehmen wir irgend eine Fläche im Raume V selbst, so gilt für sie das nämliche wie für die Oberfläche dieses Raumes, hier tritt aber Compensation durch die ausserhalb oder innerhalb befindlichen Molekeln ein, die ja noch dem Raume angehören. Der Verschiebungsstrom ist also zwar im ganzen Raume vorhanden, Bedeutung gewinnt er jedoch erst an derjenigen Grenze des Raumes, die man allein in Rücksicht ziehen will. Ganz ebenso findet eine Drehung der Molekularmagnete überall innerhalb eines Magneten statt, der Magnetismus kommt aber erst an der Oberfläche zum Vorschein. Sich geltend machende Magnetismen im Innern sind durch Ungleichartigkeiten bedingt.

Bei manchen Körpern, wozu insbesondere die guten Leiter, die Metalle gehören, ist, selbst wenn Σ' einen bestimmten Werth hat, doch $\frac{d\Sigma'}{dt} = 0$, dann wird

$$S_2 = 0.$$

Besteht der Strom nur durch Leitung, so bewegt er sich in Richtung der Leitungsstromlinien, ist er allein durch Verschiebungsänderungen veranlasst, so fliesst er längs Verschiebungs-Stromlinien. Letztere nennen wir auch Verschiebungs- oder Inductionslinien oder Polarisirungslinien; sie fallen bei isotropen Körpern mit den sogenannten Kraftlinien, die in Richtung der wirkenden Kräfte verlaufen, zusammen. Die beiden Arten von Stromlinien brauchen nicht gleiche Bahn zu verfolgen und thun es auch im Allgemeinen nicht, die Stromlinien des ganzen Stromes sind Mittellinien zwischen ihnen.

Wohl zu unterscheiden von den Verschiebungsströmen sind trotz des Namens Inductionslinien für ihre Richtung die gewöhnlich so genannten Inductionsströme, welche Leitungsströme und als solche bereits in dem Leitungsstrome s_1 einbegriffen sein sollen, wie die sie verursachenden Kräfte, die Inductionskräfte, Theile der allgemein als elektromotorische Kräfte bezeichneten Grössen sind.

Die dem Strom entsprechende, in der Zeiteinheit im Raume V sich entwickelnde Energie setzt sich aus der Energie des Leitungsstromes und der des Verschiebungsstromes zusammen, nennen wir die eine E_{s_1}, die andere E_{s_2}, so wird

$$53) \qquad E_s = E_{s_1} + E_{s_2},$$

und zwar sollen sein

$$54_1) \qquad E_{s_1} = \varepsilon_s \iiint (u_1 \overline{X}_e + v_1 \overline{Y}_e + w_1 \overline{Z}_e)\, dV,$$

$$55) \qquad E_{s_2} = \varepsilon_s \iiint (u_2 X_e + v_2 Y_e + w_2 Z_e)\, dV.$$

Wir betrachten erst die Energie des Leitungsstromes, und diese für den Fall, dass der Strom einen isotropen Körper durchzieht.

Es ist dann

$$56_1) \qquad E_{s_1} = \varepsilon_s^2 \iiint \frac{u_1^2 + v_1^2 + w_1^2}{l} \, dV = \varepsilon_s^2 \iiint \frac{s_1^2}{l} \, dV,$$

oder auch

$$56_2) \qquad E_{s_1} = \iiint l (\overline{X}_e^2 + \overline{Y}_e^2 + \overline{Z}_e^2) \, dV = \iiint l \, \mathfrak{E}^2 \, dV,$$

woselbst $\mathfrak{E}$ die ganze elektromotorische Kraft bedeuten soll.

Einen dritten Ausdruck erhalten wir aus 52) durch Einführung von s_1 und $\mathfrak{E}$. Demnach ist

$$54_2) \qquad E_{s_1} = \varepsilon_s \iiint s_1 \, \mathfrak{E} \cos(s_1, \mathfrak{E}) \, dV.$$

Bei isotropen Körpern fällt die Stromrichtung in die der elektromotorischen Kraft, es wird dann

$$56_3) \qquad E_{s_1} = \varepsilon_s \iiint s_1 \, \mathfrak{E} \, dV.$$

Auf Raumeinheit bezogen, beträgt hiernach die Stromenergie

$$57_1) \qquad (E_{s_1}) = \varepsilon_s^2 \frac{s_1^2}{l} = l \, \mathfrak{E}^2 = \varepsilon_s s_1 \, \mathfrak{E},$$

und auch weil dann

$$l = \frac{1}{r}$$

ist,

$$57_2) \qquad (E_{s_1}) = \varepsilon_s^2 r \, s_1^2 = \frac{1}{r} \, \mathfrak{E}^2 = \varepsilon_s s_1 \, \mathfrak{E}.$$

Bei nicht isotropen Körpern können wir, je nachdem die Gleichungen 39) oder 40) zur Anwendung gelangen, für die Stromenergie in der Raumeinheit ansetzen

$$58_1) \quad (E_{s_1}) = [l_{xx} \overline{X}_e^2 + (l_{xy} + l_{yx}) \overline{X}_e \overline{Y}_e + (l_{xz} + l_{zx}) \overline{X}_e \overline{Z}_e + l_{yy} \overline{Y}_e^2 + (l_{yz} + l_{zy}) \overline{Y}_e \overline{Z}_e + l_{zz} \overline{Z}_e^2]$$

oder

$$58_2) \quad (E_{s_1}) = \varepsilon_s^2 [r_{xx} u_1^2 + (r_{xy} + r_{yx}) u_1 v_1 + (r_{xz} + r_{zx}) u_1 w_1 + r_{yy} v_1^2 + (r_{yz} + r_{zy}) v_1 w_1 + r_{zz} w_1^2],$$

endlich auch

$$58_3) \qquad (E_{s_1}) = \varepsilon_s s_1 \, \mathfrak{E} \cos(s_1, \mathfrak{E}).$$

Es ist dann die Energie abhängig von sechs, die Beschaffenheit des durchströmten Körpers bestimmenden Constanten. Dass man durch geeignete Wahl des Coordinatensystems, d. h. durch Beziehung der Strom- oder Kraftcomponenten auf Richtungen, die für die Beschaffenheit des betreffenden Körpers mit Bezug auf Stromleitung von gewisser Bedeutung sind, die sechs Constanten auf drei zurückführen kann, so dass nur die Quadrate der Kraftcomponenten bezw. Stromcomponenten stehen bleiben, soll nur erwähnt, nicht ausgeführt werden. Die betreffenden Richtungen können wir als Leitungs- bezw. Widerstandsaxen der durchströmten Substanz bezeichnen.

Wird der Strom lediglich von den aus der Erscheinung selbst hervorgehenden Kräften getrieben und haben diese ein Potential, so geht der Ausdruck für E_{s_1} über in

$$59_1) \quad E_{s_1} = -\varepsilon_s \iiint \left(u_1 \frac{\partial U_e}{\partial x} + v_1 \frac{\partial U_e}{\partial y} + w_1 \frac{\partial U_e}{\partial z} \right) dV,$$

also nach dem Green'schen Satz, wenn innerhalb des Raumes V Unstetigkeiten des Potentials nicht bestehen, in

$$59_2) \quad E_{s_1} = -\varepsilon_s \iint U_e [u_1 \cos(n_a, x) + v_1 \cos(n_a, y) + w_1 \cos(n_a, z)] dO + \varepsilon_s \iiint U_e \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} \right) dV.$$

Für den Fall, dass der Strom nur Leitungsstrom ist, haben wir also zu Folge Gleichung 48)

$$59_3) \quad E_{s_1} = -\varepsilon_s \iint U_e s_1 \cos(n_a, s_1) dO = \varepsilon_s \iint U_e s_1 \cos(n_i, s_1) dO.$$

Die durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit gehende Energie ist alsdann

$$60) \quad [E_{s_1}] = \varepsilon_s U_e s_1 \cos(n_i, s_1).$$

Jeder Querschnitt q eines Leitungs-Stromfadens oder einer Leitungs-Stromlinie wird hiernach in der Zeiteinheit von der Energiemenge

$$61_1) \quad q [E_{s_1}] = \varepsilon_s q U_e s_1$$

durchquert. Da $q s_1$ längs einem Stromfaden oder einer Stromlinie constant bleiben soll, kann sich diese Energiemenge nur ändern mit dem Potential, der den Strom in der betreffenden Linie treibenden Kraft längs dieser Linie. Ist dieses Potential überall gleich gross, so findet sich auch die Energie auf der Linie gleichmässig vertheilt.

Umgekehrt giebt es Fälle, in denen die Stromcomponenten ein Potential besitzen, nennen wir dieses Potential φ, so findet das statt, wenn

$$62) \quad u_1 = \frac{\partial \varphi_1}{\partial x}, \quad v_1 = \frac{\partial \varphi_1}{\partial y}, \quad w_1 = \frac{\partial \varphi_1}{\partial z}$$

ist. Wir haben dann bei Ausschluss von Unstetigkeiten

$$63) \quad E_{s_1} = \varepsilon_s \iint \varphi_1 [\overline{X}_e \cos(n_a, x) + \overline{Y}_e \cos(n_a, y) + \overline{Z}_e \cos(n_a, z)] dO - \varepsilon_s \iiint \varphi_1 \left(\frac{\partial \overline{X}_e}{\partial x} + \frac{\partial \overline{Y}_e}{\partial y} + \frac{\partial \overline{Z}_e}{\partial z} \right) dV = \varepsilon_s \iint \varphi_1 \overline{R}_e^{(n_a)} dO - 4\pi \varepsilon_e \varepsilon_s \iiint \varphi_1 \overline{\varrho}_e dV,$$

indem mit $\overline{R}_e^{(n_a)}$ die normal zur Fläche nach Aussen treibende elektromotorische Kraft und mit $\varepsilon_e \overline{\varrho}_e$ der Werth

$$64) \quad \varepsilon_e \overline{\varrho}_e = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{\partial \overline{X}_e}{\partial x} + \frac{\partial \overline{Y}_e}{\partial y} + \frac{\partial \overline{Z}_e}{\partial z} \right)$$

bezeichnet wird. Die Grösse $\bar{\varrho}_e$ ist von der Art der durch die Gleichung 20) definirten Grösse ϱ_e, also eine elektrische Raumdichte, sie kommt dieser Raumdichte gleich, wenn $L = M = N = 0$ ist, also wenn nur die Kräfte der Erscheinung selbst wirken. Befindet sich innerhalb der Fläche O keine Elektricität, so bleibt

$$65) \qquad E_{s_1} = \varepsilon_s \iint \varphi_1 \bar{R}_e^{(na)} dO = 4\pi \varepsilon_e \varepsilon_s \iint \varphi_1 \bar{\sigma}_e dO,$$

und die durch die Flächeneinheit in der Zeiteinheit nach Aussen tretende Energiemenge wird

$$66_1) \qquad [E_{s_1}] = \varepsilon_s \varphi_1 \bar{R}_e^{(na)} = 4\pi \varepsilon_e \varepsilon_s \varphi_1 \bar{\sigma}_e,$$

und im Falle keiner fremden elektromotorischen Kräfte

$$61_2) \qquad [E_{s_1}] = 4\pi \varepsilon_e \varepsilon_s \varphi_1 \sigma_e.$$

Uebrigens ist dann in isotropen Körpern

$$67) \qquad \varepsilon_e \bar{\varrho}_e = \frac{\varepsilon_s}{4\pi} r \left(\frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} \right),$$

also auch

$$68) \qquad \frac{\partial u_1}{\partial x} + \frac{\partial v_1}{\partial y} + \frac{\partial w_1}{\partial z} = 0,$$

d. h. der Leitungsstrom bewegt sich stationär, freie Elektricität kann sich nur auf der Oberfläche des durchzogenen Raumes vorfinden, nicht im Raume selbst. Sonst haben wir bei isotropen Körpern

$$69) \qquad E_{s_1} = \frac{1}{2} \varepsilon_s^2 r \iint \frac{\partial \varphi_1^2}{\partial n_a} dO - \varepsilon_s^2 r \iiint \varphi_1 \Delta \varphi_1 dV.$$

Die Energie des Verschiebungsstromes können wir genau so behandeln wie die des Leitungsstromes. Wir haben

$$70) \qquad E_{s_2} = \iiint \left(X_e \frac{df}{dt} + Y_e \frac{dg}{dt} + Z_e \frac{dh}{dt} \right) dV.$$

In isotropen Substanzen bekommen wir somit wegen der Gleichungen unter 3)

$$71_1) \qquad E_{s_2} = \iiint \frac{4\pi}{K} \left(f \frac{df}{dt} + g \frac{dg}{dt} + h \frac{dh}{dt} \right) dV$$
$$= \frac{1}{2} \iiint \frac{4\pi}{K} \frac{d}{dt} (f^2 + g^2 + h^2) dV.$$

Bezeichnen wir die Resultante der dielektrischen Verschiebung mit D, so wird hiernach

$$71_2) \qquad E_{s_2} = \frac{1}{2} \iiint \frac{4\pi}{K} \frac{dD^2}{dt} dV = \varepsilon_s \iiint \frac{4\pi}{K} D s_2 dV.$$

In der Raumeinheit beträgt hiernach die Energie, die der Verschiebungsstrom innerhalb einer Zeiteinheit entwickelt,

$$72_1) \qquad (E_{s_2}) = \frac{4\pi}{K}\,\varepsilon_e\, s_2\, D,$$

entsprechend der dritten Darstellung für (E_{s_1}) unter Gleichung $57_2)$. Aendert sich der durchströmte Körper selbst nicht, so kann man auch schreiben

$$73) \qquad E_{s_2} = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\iiint \frac{4\pi}{K} D^2\, dV = \frac{2\pi}{K}\frac{d}{dt}\iiint D^2\, dV,$$

letzteres, wenn K innerhalb des Raumes V überall gleichen Werth besitzt. Bleibt die Dielektricitätsconstante K unverändert, so haben wir auch

$$74) \qquad E_{s_2} = \iiint \frac{K}{4\pi}\left(X_e\frac{dX_e}{dt} + Y_e\frac{dY_e}{dt} + Z_e\frac{dZ_e}{dt}\right) dV$$
$$= \iiint \frac{K}{8\pi}\frac{dR^2}{dt}\, dV,$$

woraus für die Energie in der Volumeneinheit sich ergiebt

$$72_2) \qquad (E_{s_2}) = \frac{K}{8\pi}\frac{dR^2}{dt} = \frac{K}{4\pi} R\frac{dR}{dt}.$$

Wenn die wahren elektrischen Kräfte ein Potential haben, geht der Ausdruck für E_{s_2} allgemein über in

$$75_1) \qquad E_{s_2} = -\iiint\left(\frac{df}{dt}\frac{\partial U_e}{\partial x} + \frac{dg}{dt}\frac{\partial U_e}{\partial y} + \frac{dh}{dt}\frac{\partial U_e}{\partial z}\right) dV,$$

somit in

$$75_2) \quad E_{s_2} = \iint U_e\left(\frac{df}{dt}\cos(n_i, x) + \frac{dg}{dt}\cos(n_i, y) + \frac{dh}{dt}\cos(n_i, z)\right) dO$$
$$+ \iiint U_e\left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{df}{dt} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{dg}{dt} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{dh}{dt}\right) dV.$$

Für den Fall, dass der durchströmte Körper selbst sich nicht ändert, erhalten wir hiernach

$$76) \qquad E_{s_2} = \varepsilon_e \iint U_e\frac{d\sigma_e'}{dt}\, dO + \varepsilon_e \iiint U_e\frac{d\varrho_e'}{dt}\, dV.$$

Es ist wohl zu beachten, dass während beim Leitungsstrom, wo die Dichten in Frage kamen, es sich immer um die wahren Dichten gehandelt hat, vergl. die Formeln 63) bis 67), hier beim Verschiebungsstrom die freien Dichten entscheidend sind. Befindet sich innerhalb des Körpers zu keiner Zeit irgend welche Elektricität, so wird

$$77) \qquad E_{s_2} = \varepsilon_e \iint U_e\frac{d\sigma_e'}{dt}\, dO.$$

Die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit gehende Polarisirungsenergie wird dann

$$78) \qquad [E_{s_2}] = \varepsilon_e U_e\frac{d\sigma_e'}{dt},$$

wobei σ_e' die Dichte der freien Belegung der inneren Seite der betreffenden Fläche ist.

Beim Magnetismus giebt es etwas dem Leitungsstrom entsprechendes nicht, denn der Magnetismus ist, wie schon bemerkt, starr an die Molekeln gebunden und zwar immer so, dass jede Molekel für sich einen vollständigen Magneten mit beiden Magnetismen in gleicher Menge darstellt.

Wenn gleichwohl vielfach und namentlich in technischen Kreisen von magnetischen Strömen die Rede ist, so ist damit fast immer die Verfolgung der magnetischen Kraftlinien, besser die der magnetischen Inductionslinien, die genau wie die elektrischen Kraftlinien oder Inductionslinien definirt sind, gemeint. Wohl aber könnte man von einem magnetischen Verschiebungsstrom in demselben Sinne sprechen wie von einem elektrischen solchen Strom. Dieser magnetische Verschiebungsstrom wäre definirt durch die Gleichungen für seine Componenten

79) $$\varepsilon_\lambda \alpha = \frac{da}{dt}, \quad \varepsilon_\lambda \beta = \frac{db}{dt}, \quad \varepsilon_\lambda \gamma = \frac{dc}{dt},$$

wo a, b, c die magnetischen Inductionscomponenten sind, und zu den Gleichungen 2) gehören, und wo ε_λ zur Festsetzung der Einheit dient. Die hieran sich schliessenden Betrachtungen entsprechen völlig den für den elektrischen Verschiebungsstrom geltenden. Namentlich haben wir, wenn A die freie Menge flächenhaft verbreiteten Magnetismus auf einer Fläche O ist, für die durch diese Fläche in der Zeiteinheit gehende Menge M Magnetismus

80) $$\varepsilon_\lambda M = \varepsilon_m \frac{dA'}{dt}, \qquad A' = \iint \sigma_m' \, dO.$$

Die Richtung der Stromlinien ist die der magnetischen Inductionslinien, also der magnetischen Induction $H = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2}$. Zugleich ist entsprechend der Gleichung 48)

81) $$\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0.$$

Die Energie dieses magnetischen Stromes für Zeiteinheit und Raum V ist

82) $$E_\lambda = \varepsilon_\lambda \iiint (\alpha X_m + \beta Y_m + \gamma Z_m) \, dV$$
$$= \iiint \left(\frac{da}{dt} X_m + \frac{db}{dt} Y_m + \frac{dc}{dt} Z_m \right) dV.$$

Im Fall die magnetischen Kräfte ein Potential U_m haben, giebt dieses

83) $$E_\lambda = \iiint U_m \frac{dH^{(n_i)}}{dt} \, dO + \iiint U_m \left(\frac{\partial}{\partial x}\frac{da}{dt} + \frac{\partial}{\partial y}\frac{db}{dt} + \frac{\partial}{\partial z}\frac{dc}{dt} \right) dV,$$

und wenn die x, y, z von t nicht abhängen,

$$84_1) \quad E_\lambda = \iint U_m \frac{dH^{(n_i)}}{dt} dO + \iiint U_m \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right) dV,$$

somit zufolge Gleichung 32)

$$84_2) \quad E_\lambda = \iint U_m \frac{dH^{(n_i)}}{dt} dO = 4\pi\varepsilon_m \iint U'_m \frac{d\sigma'_m}{dt} dO.$$

Diese Gleichung gilt allgemein, während die entsprechende unter 71) nur in besonderen Fällen zutrifft, was aber daran liegt, dass zwar eine Art Elektricität, nicht aber eine Art Magnetismus sich ansammeln kann. Die durch die Oberflächeneinheit in der Zeiteinheit gehende Energie beträgt

$$85) \quad [E_\lambda] = 4\pi\varepsilon_m U_m \frac{d\sigma'_m}{dt} = U_m \frac{dH^{(n)}}{dt}.$$

Den Bereich der Wirkung der elektrischen und magnetischen Kräfte nennen wir elektromagnetisches Feld. Die gesammte elektromagnetische Energie des Feldes setzt sich zusammen aus den Theilenergien E_e, E_m, E_{s_1}, E_{s_2}, E_λ. Absolut starre Magnete und absolut leitende Körper entsprechen einander, für die ersteren ist E_λ, für die letzteren $E_{s_2} = 0$, für absolute Nichtleiter wird $E_{s_1} = 0$.

b) Verbindungen zwischen den elektrischen und magnetischen Erscheinungen.

Die elektrischen und die magnetischen Erscheinungen können jede für sich bestehen, sind jedoch im Allgemeinen durch einander bestimmt. Elektrische Vorgänge bringen magnetische hervor und magnetische schaffen elektrische Erscheinungen, wie ja bekanntlich jeder elektrische Strom magnetische Kräfte ausübt, und jede Aenderung einer magnetischen Kraft einen elektrischen Strom hervorruft. Die Gesetze, nach denen dies geschieht, sind durch die Erfahrung ermittelt und hängen in jedem Falle von den gegebenen Umständen ab. Es bestehen jedoch auch allgemeine Regeln und diese verbinden, wie gleichfalls die Erfahrung gelehrt hat, die elektrischen Ströme mit den magnetischen Kräften und die magnetischen Ströme mit den elektrischen Kräften. Als allgemeine Gesetze können sie nicht besonders viel aussagen und in der That sind sie durch eine rein mathematische Analogie zu ermitteln, die die Erfahrung nachher zu rechtfertigen hat.

Wir wissen, dass die elektrischen und magnetischen Ströme, wie wir sie bis jetzt betrachtet haben, den Differentialgleichungen unter 48) und 81) zu genügen haben, die den Continuitätsgleichungen in der Hydrodynamik entsprechen und die, in nicht sehr geeigneter Weise, als Gleichung der Erhaltung der Elektricität bezw. des Magnetismus bezeichnet werden. Es wird angenommen, dass diese Gleichungen

nicht bloss für die bis jetzt betrachteten Strömungsarten — Leitungsstrom und Polarisirungsstrom — gelten, sondern überhaupt für alle noch etwa möglichen Arten elektrischer und magnetischer Ströme. u, v, w; α, β, γ sollen also überhaupt die ganzen Stromcomponenten sein, und es sollen allgemein die Gleichungen bestehen

86) $$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

87) $$\frac{\partial \alpha}{\partial x} + \frac{\partial \beta}{\partial y} + \frac{\partial \gamma}{\partial z} = 0.$$

Das sind zwei Hypothesen, welche besagen, dass die elektrischen und magnetischen Strömungen insgesammt erstens stets in geschlossenen Bahnen geschehen und zweitens wie die unzusammendrückbarer Flüssigkeiten stattfinden, wodurch auch diese Strömungen hervorgerufen und von welcher Art sie auch sein mögen. Zu beachten ist dabei, dass es sich um die Strömungen insgesammt handelt, nicht um jede Strömungsart für sich. Einzelne Strömungsarten können für sich ungeschlossen sein und brauchen auch nicht wie die incompressibler Flüssigkeiten zu geschehen; zusammen mit allen anderen, überhaupt unter den besonderen Umständen möglichen, sollen sie geschlossen sein und wie die Strömung unzusammendrückbarer Flüssigkeit vor sich gehen.

Nun sind Differentialgleichungen von der Art der Continuitätsgleichungen, wie Clebsch gefunden hat, und wie die unmittelbare Differentiation ergiebt, stets erfüllbar durch drei Functionen L, M, N oder L', M', N', indem man setzt

$$Au = \frac{\partial M}{\partial z} - \frac{\partial N}{\partial y}, \quad Av = \frac{\partial N}{\partial x} - \frac{\partial L}{\partial z}, \quad Aw = \frac{\partial L}{\partial y} - \frac{\partial M}{\partial x};$$

$$A'\alpha = \frac{\partial M'}{\partial z} - \frac{\partial N'}{\partial y}, \quad A'\beta = \frac{\partial N'}{\partial x} - \frac{\partial L'}{\partial z}, \quad A'\gamma = \frac{\partial L'}{\partial y} - \frac{\partial M'}{\partial x},$$

woselbst A, A' Constanten sein sollen.

Das ist rein mathematisch und bietet auch nicht viel, da die L, M, N völlig willkürlich, also auf diesem Wege nicht zu bestimmen sind. Physikalischen Werth bekommen die Gleichungen erst, wenn man für diese Functionen bestimmte Ansätze zu geben in der Lage ist. Da nun die elektrischen Strömungen mit den magnetischen Kräften und die magnetischen Strömungen mit den elektrischen Kräften in Beziehung stehen, ist die Annahme gemacht worden, dass L, M, N die Componenten der magnetischen, L', M' N' die negativen Componenten der elektrischen Kräfte sind; und diese von Maxwell stammende Annahme hat sich bis jetzt in der Erfahrung bewährt.

Also wir haben nach Maxwell's Theorie:

88)
$$\begin{cases} \varepsilon_\lambda A\,\alpha = +\dfrac{\partial Z_e}{\partial y} - \dfrac{\partial Y_e}{\partial z}, \\ \varepsilon_\lambda A\,\beta = +\dfrac{\partial X_e}{\partial z} - \dfrac{\partial Z_e}{\partial x}, \\ \varepsilon_\lambda A\,\gamma = +\dfrac{\partial Y_e}{\partial x} - \dfrac{\partial X_e}{\partial y}; \end{cases}$$

und

89)
$$\begin{cases} \varepsilon_s A\,u = -\dfrac{\partial Z_m}{\partial y} + \dfrac{\partial Y_m}{\partial z}, \\ \varepsilon_s A\,v = -\dfrac{\partial X_m}{\partial z} + \dfrac{\partial Z_m}{\partial x}, \\ \varepsilon_s A\,w = -\dfrac{\partial Y_m}{\partial x} + \dfrac{\partial X_m}{\partial y}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen setzt man also ganz allgemein für alle beliebigen Ströme und Kräfte an und sie stellen die Lösungen der Differentialgleichungen 86) und 87) dar. Darin bedeutet A einen Factor zur Zurückführung der elektrischen und magnetischen Kräfte auf gleiches Maass.

Wenn keine Ströme vorhanden sind, also nur statische Wirkungen in Frage kommen, ist $\alpha = \beta = \gamma = u = v = w = 0$ und

90)
$$\frac{\partial Z_e}{\partial y} = \frac{\partial Y_e}{\partial z}, \quad \frac{\partial X_e}{\partial z} = \frac{\partial Z_e}{\partial x}, \quad \frac{\partial Y_e}{\partial x} = \frac{\partial X_e}{\partial y};$$

91)
$$\frac{\partial Z_m}{\partial y} = \frac{\partial Y_m}{\partial z}, \quad \frac{\partial X_m}{\partial z} = \frac{\partial Z_m}{\partial x}, \quad \frac{\partial Y_m}{\partial x} = \frac{\partial X_m}{\partial y}.$$

Diese Gleichungen sprechen bekanntlich den Satz aus, dass die Kräfte ein Potential haben. Gleichfalls besteht ein Potential, wenn die Strömungen von der Zeit unabhängig, stationär sind, denn dann sind die $\frac{d\alpha}{dt}$ u. s. f. gleich Null, also gelten die obigen Gleichungen unter 88) und 89), wenn man die Kraftcomponenten durch deren Differentiale nach der Zeit ersetzt, es haben also diese Zeitdifferentiale ein Potential, d. h. die Kräfte selbst besitzen ein solches. Das sind die beiden bestimmten Fälle, in denen ein Potential besteht.

Multiplicirt man die Gleichungen unter 88) mit bezw. X_m, Y_m, Z_m und addirt, verfährt ebenso mit den Gleichungen unter 89), die man mit X_e, Y_e, Z_e multiplicirt und addirt, so ergiebt sich

92)
$$\varepsilon_\lambda A\,(\alpha X_m + \beta Y_m + \gamma Z_m) = X_m\left(\frac{\partial Z_e}{\partial y} - \frac{\partial Y_e}{\partial z}\right) + Y_m\left(\frac{\partial X_e}{\partial z} - \frac{\partial Z_e}{\partial x}\right) + Z_m\left(\frac{\partial Y_e}{\partial x} - \frac{\partial X_e}{\partial y}\right),$$

$$93) \qquad \varepsilon_s A (u X_e + v Y_e + w Z_e) = - X_e \left(\frac{\partial Z_m}{\partial y} - \frac{\partial Y_m}{\partial z}\right) - Y_e \left(\frac{\partial X_m}{\partial z} - \frac{\partial Z_m}{\partial x}\right) - Z_e \left(\frac{\partial Y_m}{\partial x} - \frac{\partial X_m}{\partial y}\right).$$

Wenn fremde elektromotorische Kräfte nicht bestehen, sind die links stehenden Grössen die auf gleiches Maass bezogenen betreffenden Strömungsenergien für die Raumeinheit des Feldes, vergl. Gleichungen unter 54), 55) und 82). Beachtet man, dass

$$X_m \frac{\partial Z_e}{\partial y} = \frac{\partial X_m Z_e}{\partial y} - Z_e \frac{\partial X_m}{\partial y}$$

ist und dass für alle anderen Grössen entsprechende Beziehungen gelten, so wird hiernach

$$94) \quad \varepsilon_\lambda A (\alpha X_m + \beta Y_m + \gamma Z_m) + \varepsilon_s A (u X_e + v Y_e + w Z_e) = \frac{\partial}{\partial x}(Z_m Y_e - Y_m Z_e) + \frac{\partial}{\partial y}(X_m Z_e - Z_m X_e) + \frac{\partial}{\partial z}(Y_m X_e - X_m Y_e),$$

somit die Strömungsenergie im Raume V

$$95_1) \quad A (E_s + E_\lambda) = \iiint \left(\frac{\partial}{\partial x}(Z_m Y_e - Y_m Z_e) + \frac{\partial}{\partial y}(X_m Z_e - Z_m X_e) + \frac{\partial}{\partial z}(Y_m X_e - X_m Y_e)\right) d V.$$

Wir setzen

$$96_1) \quad \begin{cases} Z_m Y_e - Y_m Z_e = \Xi^2, \\ X_m Z_e - Z_m X_e = H^2, \\ Y_m X_e - X_m Y_e = Z^2, \end{cases}$$

ferner

$$96_2) \quad \Xi^2 + H^2 + Z^2 = P^2,$$

und erhalten hiernach

$$95_2) \quad A (E_s + E_\lambda) = \iiint \left(\frac{\partial \Xi^2}{\partial x} + \frac{\partial H^2}{\partial y} + \frac{\partial Z^2}{\partial z}\right) d V,$$

und weiter

$$95_3) \quad A (E_s + E_\lambda) = \iint \left[\Xi^2 \cos (n_a, x) + H^2 \cos (n_a, y) + Z^2 \cos (n_a, z)\right] d O.$$

Die Grösse P ist eine Kraft, deren Componenten durch Ξ, H, Z gegeben sind.

Ersetzen wir die Ξ, H, Z durch ihre Werthe und beachten, dass $X = R \cos (R, x)$ u. s. f. ist, so wird

$$95_4) \quad A (E_s + E_\lambda) = \iint R_m R_e \Big[\big(\cos (R_m, z) \cos (R_e, y) - \cos (R_m, y) \cos (R_e, z)\big) \cos (n, x) + \big(\cos (R_m, x) \cos (R_e, z) - \cos (R_m, z) \cos (R_e, x)\big) \cos (n, y) + \big(\cos (R_m, y) \cos (R_e, x) - \cos (R_m, x) \cos (R_e, y)\big) \cos (n, z)\Big] d O.$$

Bezeichnet man mit $\cos\varphi$, $\cos\chi$, $\cos\psi$ die Cosinus der Richtungswinkel der Normale zur Ebene, welche die Kraftrichtungen R_m, R_e enthält, so ist bekanntlich

$$97)\quad \begin{cases} \sin(R_m, R_e)\cos\varphi = \cos(R_m, z)\cos(R_e, y) - \cos(R_m, y)\cos(R_e, z), \\ \sin(R_m, R_e)\cos\chi = \cos(R_m, x)\cos(R_e, z) - \cos(R_m, z)\cos(R_e, x), \\ \sin(R_m, R_e)\cos\psi = \cos(R_m, y)\cos(R_e, x) - \cos(R_m, x)\cos(R_e, y), \end{cases}$$

somit

$$95_5)\quad A(E_s + E_\lambda) = \iint R_m R_e \sin(R_m, R_e)[\cos\varphi\cos(n, x) + \cos\chi\cos(n, y) + \cos\psi\cos(n, z)]\, dV.$$

Andererseits folgt aus den Gleichungen unter 96), wenn man sie erst mit X_m, Y_m, Z_m multiplicirt und addirt, sodann ebenfalls addirt, nachdem man sie mit X_e, Y_e, Z_e multiplicirt hat,

$$98_1)\quad \begin{cases} X_m(Z_m Y_e - Y_m Z_e) + Y_m(X_m Z_e - Z_m X_e) \\ \qquad + Z_m(Y_m X_e - X_m Y_e) = 0, \\ X_e(Z_m Y_e - Y_m Z_e) + Y_e(X_m Z_e - Z_m X_e) \\ \qquad + Z_e(Y_m X_e - X_m Y_e) = 0, \end{cases}$$

d. h.

$$98_2)\quad \begin{cases} \cos(R_m, x)\cos\varphi + \cos(R_m, y)\cos\chi + \cos(R_m, z)\cos\psi = 0, \\ \cos(R_e, x)\cos\varphi + \cos(R_e, y)\cos\chi + \cos(R_e, z)\cos\varphi = 0. \end{cases}$$

Somit liegen die Verhältnisse so, als wenn die Energie $E_s + E_\lambda$ senkrecht zu der Ebene, welche die Richtungen der beiden wahren Kräfte des Feldes enthält, sich verbreitete, mit einer Intensität, welche für die Einheit der Durchgangsfläche proportional ist dem Product der beiden Kräfte und dem Sinus, den ihre Richtungen einschliessen. Der Satz rührt von J. H. Pointing [1]) her. Er betrifft jedoch die Strömungsenergie, nicht die potentielle Energie.

Bezeichnet man die Ebene parallel R_m, R_e mit F und den Winkel zwischen dieser Ebene F und der Fläche O an der Stelle dO mit (F, O), so wäre auch

$$95_6)\quad A(E_s + E_\lambda) = \iint R_m R_e \sin(R_m, R_e)\cos(F, O)\, dO,$$

und die durch die Flächeneinheit von O in der Zeiteinheit gehende Strömungsenergie betrüge

$$99)\quad A([E_s] + [E_\lambda]) = R_m R_e \sin(R_m, R_e)\cos(F, O).$$

Eine Fläche F, die überall parallel ist zu den Richtungen der elektrischen und magnetischen Kraft, nennen wir eine elektromagnetische Kraftfläche, Linien, welche sie senkrecht schneiden, sollen Energielinien, die zugehörigen Flächen Energieflächen heissen. Ist O selbst eine Kraftfläche, so wird

$$100)\quad A([E_s] + [E_\lambda]) = R_m R_e \sin(R_m, R_e).$$

[1]) Phil. Trans. 2, 343 (1884).

Dagegen ist für eine Energiefläche

101) $$A([E_s] + [E_\lambda]) = 0.$$

Energieflächen sind für die Strömungsenergie undurchdringlich, wie Strömungsflächen für die Strömung. Die Strömungsenergie verbreitet sich längs den Energieflächen.

Wir gehen noch für einen Moment auch auf die potentiellen Energien ein, wollen jedoch dabei voraussetzen, dass der Raum V, auf den sie sich beziehen, sich in keiner Weise ändert. Differenziren wir E_e und E_m unter dieser Voraussetzung nach der Zeit, so folgt aus den Gleichungen 5) und 6)

$$102_1) \quad \frac{d}{dt}(E_e + E_m) = \frac{1}{2}\iiint\left(X_e\frac{df}{dt} + Y_e\frac{dg}{dt} + Z_e\frac{dh}{dt}\right)dV$$
$$+ \frac{1}{2}\iiint\left(f\frac{dX_e}{dt} + g\frac{dY_e}{dt} + h\frac{dZ_e}{dt}\right)dV$$
$$+ \frac{1}{2}\iiint\left(X_m\frac{da}{dt} + Y_m\frac{db}{dt} + Z_m\frac{dc}{dt}\right)dV$$
$$+ \frac{1}{2}\iiint\left(a\frac{dX_m}{dt} + b\frac{dY_m}{dt} + c\frac{dZ_m}{dt}\right)dV,$$

somit

$$102_2) \quad \frac{d}{dt}(E_e + E_m) = \frac{1}{2}(E_{s_2} + E_\lambda) + \frac{1}{2}\iiint\left(f\frac{dX_e}{dt} + g\frac{dY_e}{dt}\right.$$
$$\left. + h\frac{dZ_e}{dt}\right)dV + \frac{1}{2}\iiint\left(a\frac{dX_m}{dt} + b\frac{dY_m}{dt} + c\frac{dZ_m}{dt}\right)dV.$$

In isotropen Medien machen wir von den Gleichungen 3) und 4) Gebrauch. Es ist dann beispielsweise

$$f\frac{dX_e}{dt} = \frac{K}{4\pi}X_e\frac{4\pi}{K}\frac{df}{dt} = X_e\frac{df}{dt} \text{ u. s. f.,}$$

somit wird für solche isotrope Medien

103) $$\frac{d}{dt}(E_e + E_m) = E_{s_2} + E_\lambda.$$

$E_{s_2} + E_\lambda$ ist die Energie der dielektrischen und magnetischen Polarisirungsströmung. Diese Energie ist also in isotropen Substanzen gleich der Aenderung der potentiellen Energie in der Zeiteinheit. Es folgt dann nach 95_6) für isotrope Substanzen weiter

104) $$A\frac{d(E_e + E_m)}{dt} + A\,E_{s'} = \iint R_m R_e \sin(R_m, R_e)\cos(F, O)\,dO,$$

s' bedeutet die elektrische Strömung ausser der Polarisirungsströmung, unter Umständen also s_1.

Ist der Raum V von einer Energiefläche eingeschlossen, so erhalten wir

105) $$\frac{d(E_e + E_m)}{dt} = - E_{s'}.$$

Die Energie, die der Strom, abgesehen vom Polarisirungsstrom, etwa der Leitungsstrom, in der Zeiteinheit in einem so begrenzten Raume entwickelt, ist dann gleich der Aenderung der potentiellen elektrischen und magnetischen Energie dieses Raumes innerhalb der Zeiteinheit, bis auf das Zeichen. Das Gleiche gilt, wenn der Raum V überhaupt den ganzen unendlichen Raum umfasst, denn dann ist im Doppelintegral $R_m = R_e = 0$ zu setzen. Es gilt auch, wenn die magnetischen Kräfte die gleiche Richtung haben wie die elektrischen, wozu aber die Gegenwart von Magneten selbst gehört, während magnetische Kräfte auch ohne solche Magnete bestehen.

Es ist schon hervorgehoben worden, dass u, v, w; α, β, γ allgemein Strömungscomponenten bedeuten sollen. Wenn nun die Medien, innerhalb deren die elektrischen und magnetischen Erscheinungen vor sich gehen, in absoluter Ruhe verharren, so hat die Erfahrung gelehrt, dass andere Ströme als die bereits behandelten, nämlich der Leitungsstrom und der Polarisirungs- oder Verschiebungsstrom, nicht vorhanden sind. Für magnetische Erscheinungen besteht sogar nur der letztere Strom.

Für Medien, die in absoluter Ruhe verharren, haben wir demnach

106) $$A \frac{d(E_e + E_m)}{dt} + A E_{s_1} = \iint R_m R_e \sin(R_m, R_e) \cos(F, 0)\, d0.$$

und weiter nach den Festsetzungen unter 44) und 79) an Stelle der Gleichungen unter 88) und 89) die Beziehungen

107) $$\begin{cases} A \frac{da}{dt} = + \frac{\partial Z_e}{\partial y} - \frac{\partial Y_e}{\partial z}, \\ A \frac{db}{dt} = + \frac{\partial X_e}{\partial z} - \frac{\partial Z_e}{\partial x}, \\ A \frac{dc}{dt} = + \frac{\partial Y_e}{\partial x} - \frac{\partial X_e}{\partial y}, \end{cases}$$

108) $$\begin{cases} A \frac{df}{dt} = - \frac{\partial Z_m}{\partial y} + \frac{\partial Y_m}{\partial z} - A \varepsilon_s u_1, \\ A \frac{dg}{dt} = - \frac{\partial X_m}{\partial z} + \frac{\partial Z_m}{\partial x} - A \varepsilon_s v_1, \\ A \frac{dh}{dt} = - \frac{\partial Y_m}{\partial x} + \frac{\partial X_m}{\partial y} - A \varepsilon_s w_1. \end{cases}$$

Multiplicirt man diese sechs Gleichungen der Reihe nach mit X_m, Y_m, Z_m; X_e, Y_e, Z_e, addirt und integrirt über den Raum V, so bekommt man genau wie vorhin unter Beachtung der Gleichungen unter 96)

$$109) \qquad A(E_{s_2} + E_\lambda) = \iiint \left(\frac{\partial \Xi^2}{\partial x} + \frac{\partial H^2}{\partial y} + \frac{\partial Z^2}{\partial z}\right) dV$$
$$- A\varepsilon_s \iiint (u_1 X_e + v_1 Y_e + w_1 Z_e)\, dV,$$

und das giebt nach den Gleichungen unter 93_2) und 54_1) die Identität

$$E_{s_2} + E_\lambda = E_{s_2} + E_\lambda.$$

Die Gleichungen 107) und 108) stehen also mit allen bisherigen in Einklang.

Wenn die Medien, innerhalb deren die Erscheinungen vor sich gehen, nicht in Ruhe sind, sondern irgend welche relative oder absolute Bewegungen vollführen, so sind Leitungsstrom und Polarisirungsstrom nicht die einzigen Strömungen, die erfahrungsmässig berücksichtigt werden müssen; die Gleichungen unter 88) und 89) bestehen auch jetzt noch, aber nicht mehr die unter 107) und 108), diese sind noch für die anderen Stromarten zu ergänzen. In welcher Weise das zu geschehen hat, ist noch nicht mit Sicherheit ergründet. H. Hertz [1]) hat ein System von Gleichungen aufgestellt, von dem C. Neumann [2]) nachweisen konnte, dass, wenn man die Annahme macht: durch die Bewegungen im magnetischen Felde werde die Polarisirung senkrecht zur Fläche des betreffenden Raumes nicht geändert, man es durch geometrische Coordinatentransformation aus den Gleichungen für unbewegte Medien abzuleiten vermag. Die genaueren physikalischen Bedingungen, unter denen es besteht, werde ich später noch angeben. Das Hertz'sche Gleichungssystem lautet aber in C. Neumann's Darstellung, die ich hier jedoch für beliebige Substanzen verallgemeinere:

$$110) \begin{cases} A\left[\frac{da}{dt} + a\left(\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) - b\frac{\partial v_x}{\partial y} - c\frac{\partial v_x}{\partial z}\right] = + \frac{\partial Z_e}{\partial y} - \frac{\partial Y_e}{\partial z}, \\ A\left[\frac{db}{dt} + b\left(\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_x}{\partial x}\right) - c\frac{\partial v_y}{\partial z} - a\frac{\partial v_y}{\partial x}\right] = + \frac{\partial X_e}{\partial z} - \frac{\partial Z_e}{\partial x}, \\ A\left[\frac{dc}{dt} + c\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y}\right) - a\frac{\partial v_z}{\partial x} - b\frac{\partial v_z}{\partial y}\right] = + \frac{\partial Y_e}{\partial x} - \frac{\partial X_e}{\partial y}; \end{cases}$$

$$111) \begin{cases} A\left[\frac{df}{dt} + f\left(\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) - g\frac{\partial v_x}{\partial y} - h\frac{\partial v_x}{\partial z}\right] = - \frac{\partial X_m}{\partial y} + \frac{\partial Y_m}{\partial z} - A\varepsilon_s u_1, \\ A\left[\frac{dg}{dt} + g\left(\frac{\partial v_z}{\partial z} + \frac{\partial v_x}{\partial x}\right) - h\frac{\partial v_y}{\partial z} - f\frac{\partial v_y}{\partial x}\right] = - \frac{\partial X_m}{\partial z} + \frac{\partial Z_m}{\partial x} - A\varepsilon_s v_1, \\ A\left[\frac{dh}{dt} + h\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y}\right) - f\frac{\partial v_z}{\partial x} - g\frac{\partial v_z}{\partial y}\right] = - \frac{\partial Y_m}{\partial x} + \frac{\partial X_m}{\partial y} - A\varepsilon_s w_1. \end{cases}$$

[1]) Wiedem. Ann. 41, 369 ff. (1890). — [2]) Ueber die Maxwell-Hertz'sche Theorie; Abhandlungen der mathem.-physik. Classe der Kgl. sächsischen Gesellschaft der Wissenschaften, 1901, Bd. XXVII, Nr. II.

v_x, v_y, v_z sind die Componenten der Geschwindigkeit, mit der ein Theilchen an der Stelle x, y, z sich bewegt. Wie man sieht, soll es auf die Bewegung des Feldes als Ganzes nicht ankommen, sondern nur auf die Bewegungen innerhalb des Feldes, denn es sind nur die Componenten der relativen Bewegungen berücksichtigt. Das ist alles, ebenso wie die gemachte Annahme, noch recht unsicher. Wegen der Ableitung verweise ich auf die Abhandlung. Ich bleibe zunächst bei diesen Gleichungen stehen.

Multiplicirt man wieder die drei ersten Gleichungen mit $X_m dV$, $Y_m dV$, $Z_m dV$ und addirt, so hat man als weitere linker Hand stehende Glieder zu berücksichtigen:

$$A\left\{\frac{\partial v_x}{\partial x}(Y_m b + Z_m c) + \frac{\partial v_y}{\partial y}(Z_m c + X_m a) + \frac{\partial v_z}{\partial z}(X_m a + Y_m b)\right.$$
$$- \frac{\partial v_x}{\partial y}(X_m b) - \frac{\partial v_x}{\partial z}(X_m c) - \frac{\partial v_y}{\partial z}(Y_m c) - \frac{\partial v_y}{\partial x}(Y_m a)$$
$$\left. - \frac{\partial v_z}{\partial x}(Z_m a) - \frac{\partial v_z}{\partial y}(Z_m b)\right\} dV.$$

Schreiben wir sodann noch beispielsweise, indem wir beachten, dass jetzt auch dV variabel sein wird:

$$X_m \frac{da}{dt} dV = \frac{d}{dt}(X_m a\, dV) - \frac{dX_m}{dt} a\, dV - a X_m \frac{d(dV)}{dt},$$

so kommen ferner als neue Glieder hinzu die

$$- A(a X_m + b Y_m + c Z_m) \frac{d(dV)}{dt}.$$

Es ist aber nach bekannten Lehren aus der Theorie der Relativbewegungen

$$112) \qquad \frac{d(dV)}{dt} = \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) dV.$$

Setzen wir hiernach

$$113) \begin{cases} \frac{1}{2}(Y_m b + Z_m c - X_m a) = \pi_{xx}, & -X_m b = \pi_{xy}, & -Y_m a = \pi_{yx} \\ \frac{1}{2}(Z_m c + X_m a - Y_m b) = \pi_{yy}, & -Y_m c = \pi_{yz}, & -Z_m b = \pi_{zy} \\ \frac{1}{2}(X_m a + Y_m b - Z_m c) = \pi_{zz}, & -Z_m a = \pi_{zx}, & -X_m c = \pi_{xz} \end{cases}$$

so geben alle zusätzlichen Glieder insgesammt, wenn wir ihre Summe mit $A L_m dV$ bezeichnen:

$$A L_m dV = A\left(2\frac{\partial v_x}{\partial x}\pi_{xx} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\pi_{yx} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\pi_{zx} + \frac{\partial v_x}{\partial y}\pi_{xy}\right.$$
$$\left. + 2\frac{\partial v_y}{\partial y}\pi_{yy} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\pi_{zy} + \frac{\partial v_x}{\partial z}\pi_{xz} + \frac{\partial v_y}{\partial z}\pi_{yz} + 2\frac{\partial v_z}{\partial z}\pi_{zz}\right).$$

Verfahren wir ebenso mit den Gleichungen unter 111), so sind die zusätzlichen Glieder nach dem gleichen Schema zu bilden. Man setzt:

$$114)\quad \begin{cases} \frac{1}{2}(Y_e g + Z_e h - X_e f) = p_{xx}, & -X_e g = p_{xy}, \quad -Y_e f = p_{yx}, \\ \frac{1}{2}(Z_e h + X_e f - Y_e g) = p_{yy}, & -Y_e h = p_{yz}, \quad -Z_e g = p_{zy}, \\ \frac{1}{2}(X_e f + Y_e g - Z_e h) = p_{zz}, & -Z_e f = p_{zx}, \quad -X_e h = p_{xz} \end{cases}$$

und erhält für die zusätzlichen Glieder, deren Summe wir mit $A L_e d V$ bezeichnen, den gleichen Ausdruck, nur dass die p an Stelle der π treten. Integriren wir jetzt über den ganzen Raum und addiren alles, so folgt entsprechend der Gleichung 109) und zu Folge der Gleichungen 5) und 6)

$$115)\quad 2A\frac{d(E_e+E_m)}{dt} - A\iiint\left(f\frac{dX_e}{dt}+g\frac{dY_e}{dt}+h\frac{dZ_e}{dt}\right)dV$$
$$-A\iiint\left(a\frac{dX_m}{dt}+b\frac{dY_m}{dt}+c\frac{dZ_m}{dt}\right)dV$$
$$+A\iiint L_e dV + A\iiint L_m dV$$
$$=\iiint\left(\frac{\partial \Xi^2}{\partial x}+\frac{\partial H^2}{\partial y}+\frac{\partial Z^2}{\partial z}\right)dV - A\iiint(u_1 X_e + v_1 Y_e + w_1 Z_e)dV.$$

Die aus der Bewegung im Medium resultirenden Glieder stehen in der dritten Zeile. Es ist aber aus der Theorie der Elasticität bekannt, dass die beiden Grössen $\iiint L_e dV$ und $\iiint L_m dV$ die potentiellen Energien von Deformationskräften darstellen, deren Druckkräfte die p bezw. die π sind. Also lassen sich umgekehrt die aus den Producten der elektrischen Kräfte und Polarisirungen bezw. der magnetischen Kräfte und Polarisirungen nach den Formeln unter 113) bezw. 114) gebildeten Grössen als Druckkräfte auffassen. Diese von Maxwell entdeckten, im magnetischen Felde wirkenden Druckkräfte können allein durch die elektromagnetischen Wirkungen hervorgebracht sein und sie bringen das magnetische Feld, d. h. die dieses Feld ausfüllende Substanz, in einen Zwangzustand, dem die Substanz nachzugeben vermag und der auch nach seiner Herstellung unter Gegenwirkung der sonstigen molekularen Kräfte sich zu erhalten vermag. Es ist bekannt, welche schöne Ergebnisse Maxwell aus dieser, seiner Entdeckung gezogen hat. Hier ist die Hauptsache die Existenz auch von Deformationsenergien für den Fall eines veränderlichen Zustandes. Nur der Vollständigkeit halber bemerke ich, dass man in statischen oder stationären Zuständen, wofür die Kräfte ein Potential haben, die elektrischen und magnetischen Kräfte durch die Druckcomponenten gemäss den Formeln ausdrücken kann

$$116)\quad \begin{cases} X_e = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z}, & X_m = \frac{\partial \pi_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \pi_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial \pi_{xz}}{\partial z}, \\ Y_e = \frac{\partial p_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial z}, & Y_m = \frac{\partial \pi_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial \pi_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \pi_{yz}}{\partial z}, \\ Z_e = \frac{\partial p_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z}, & Z_m = \frac{\partial \pi_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial \pi_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial \pi_{zz}}{\partial z}, \end{cases}$$

so dass die auf einen Körper wirkenden Kräfte sind

$$117)\quad \begin{cases} X_e^{(1)} = \iiint \left(\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z}\right) dV \\ \qquad = \iint [p_{xx}\cos(n_a, x) + p_{xy}\cos(n_a, y) + p_{xz}\cos(n_a, z)]\, d\,0, \\ Y_e^{(1)} = \iiint \left(\frac{\partial p_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial z}\right) dV \\ \qquad = \iint [p_{yx}\cos(n_a, x) + p_{yy}\cos(n_a, y) + p_{yz}\cos(n_a, z)]\, d\,0, \\ Z_e^{(1)} = \iiint \left(\frac{\partial p_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z}\right) dV \\ \qquad = \iint [p_{zx}\cos(n_a, x) + p_{zy}\cos(n_a, y) + p_{zz}\cos(n_a, z)]\, d\,0, \end{cases}$$

und ebenso für die magnetischen Kräfte, woraus dann weiter folgt, dass diese Kräfte so wirken wie Druckkräfte, welche die Oberfläche des Körpers angreifen.

Diese Drucke p und π sind jedoch nicht unter allen Umständen elastischen Drucken zu vergleichen. Bei Drucken letzterer Art müssen wir bekanntlich haben

$$p_{xy} = p_{yx}, \quad p_{zy} = p_{yz}, \quad p_{xz} = p_{zx},$$
$$\pi_{xy} = \pi_{yx}, \quad \pi_{zy} = \pi_{yz}, \quad \pi_{xz} = \pi_{zx}.$$

Bilden wir aber beispielsweise die erste Beziehung nach den Gleichungen unter 114) und 1), so würde folgen

$$K_{yx} X_e^2 + K_{yy} X_e Y_e + K_{yz} X_e Z_e = K_{xx} Y_e X_e + K_{xy} Y_e^2 + K_{xz} Y_e Z_e$$

eine solche Gleichung kann für alle Werthe von X_e, Y_e, Z_e nur bestehen, wenn

$$K_{yx} = K_{xy} = K_{yz} = K_{xz} = 0, \quad K_{yy} = K_{xx}$$

ist, d. h. wenn der Körper isotrop ist. Also nur bei isotropen Substanzen entsprechen die elektromagnetischen Druckkräfte elastischen Druckkräften. Daher streben sie auch innerhalb anisotroper Substanzen unter allen Umständen Zerreissungen herbeizuführen, während die elastischen Druckkräfte es nur bei Ueberschreitung gewisser Verhältnisse thun. Hertz macht in Folge dessen für diese elektromagnetischen Druckkräfte andere Ansätze, wegen deren auf seine Abhandlung verwiesen werden muss. Im Abschnitt 89 werden diese Verhältnisse noch genau untersucht.

Wir haben ferner nach leichter Umformung

$$118)\quad \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} = -X_e\left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z}\right)$$
$$- f\frac{\partial X_e}{\partial x} - g\frac{\partial X_e}{\partial y} - h\frac{\partial X_e}{\partial z} + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial x}(f X_e + g Y_e + h Z_e).$$

Die Glieder der zweiten Zeile, die wir zusammen mit C_{ex} be-

zeichnen, geben, wenn ein Potential besteht, wobei $\frac{\partial X_e}{\partial y} = \frac{\partial Y_e}{\partial x}$, $\frac{\partial X_e}{\partial z} = \frac{\partial Z_e}{\partial x}$, $\frac{\partial Y_e}{\partial z} = \frac{\partial Z_e}{\partial y}$ sein muss,

$$119_1)\quad C_{ex} = \frac{1}{2}\left(X_e\frac{\partial f}{\partial x} + Y_e\frac{\partial g}{\partial x} + Z_e\frac{\partial h}{\partial x} - f\frac{\partial X_e}{\partial x} - g\frac{\partial Y_e}{\partial x} - h\frac{\partial Z_e}{\partial x}\right),$$

und diese Grösse geht, wenn man für die f, g, h die Werthe nach den Gleichungen unter 1) einführt, über in

$$\begin{aligned}119_2)\quad C_{ex} = \frac{1}{8\pi}\Big(&(K_{xy} - K_{yx})\,X_e\frac{\partial Y_e}{\partial x} + (K_{xz} - K_{zx})\,X_e\frac{\partial Z_e}{\partial x}\\ &+ (K_{yx} - K_{xy})\,Y_e\frac{\partial X_e}{\partial x} + (K_{yz} - K_{zy})\,Y_e\frac{\partial Z_e}{\partial x}\\ &+ (K_{zx} - K_{xz})\,Z_e\frac{\partial X_e}{\partial x} + (K_{zy} - K_{yz})\,Z_e\frac{\partial Y_e}{\partial x}\Big)\end{aligned}$$

oder in

$$\begin{aligned}119_3)\quad 8\pi\,C_{ex} = &(K_{xy} - K_{yx})\left(X_e\frac{\partial Y_e}{\partial x} - Y_e\frac{\partial X_e}{\partial x}\right)\\ &+ (K_{yz} - K_{zy})\left(Y_e\frac{\partial Z_e}{\partial x} - Z_e\frac{\partial Y_e}{\partial x}\right)\\ &+ (K_{zx} - K_{xz})\left(Z_e\frac{\partial X_e}{\partial x} - X_e\frac{\partial Z_e}{\partial x}\right).\end{aligned}$$

Für die anderen Komponenten lauten die entsprechenden Grössen:

$$\begin{aligned}119_4)\quad 8\pi\,C_{ey} = &(K_{yz} - K_{zy})\left(Y_e\frac{\partial Z_e}{\partial y} - Z_e\frac{\partial Y_e}{\partial y}\right)\\ &+ (K_{zx} - K_{xz})\left(Z_e\frac{\partial X_e}{\partial y} - X_e\frac{\partial Z_e}{\partial y}\right)\\ &+ (K_{xy} - K_{yx})\left(X_e\frac{\partial Y_e}{\partial y} - Y_e\frac{\partial X_e}{\partial y}\right),\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}119_5)\quad 8\pi\,C_{ez} = &(K_{zx} - K_{xz})\left(Z_e\frac{\partial X_e}{\partial z} - X_e\frac{\partial Z_e}{\partial z}\right)\\ &+ (K_{xy} - K_{yx})\left(X_e\frac{\partial Y_e}{\partial z} - Y_e\frac{\partial X_e}{\partial z}\right)\\ &+ (K_{yz} - K_{zy})\left(Y_e\frac{\partial Z_e}{\partial z} - Z_e\frac{\partial Y_e}{\partial z}\right).\end{aligned}$$

Man macht nun die Hypothese, dass diese Grössen unter allen Umständen Null sind. Alsdann muss sein

$$120)\qquad K_{xy} = K_{yx},\quad K_{yz} = K_{zy},\quad K_{zx} = K_{xz},$$

und analog für die Magnetisirungscoëfficienten

$$121)\qquad \mu_{xy} = \mu_{yx},\quad \mu_{yz} = \mu_{zy},\quad \mu_{zx} = \mu_{xz}.$$

Die Bedeutung dieser Annahme erhellt aber sofort aus der Folge, dass nunmehr die ganzen den Körper V angreifenden elektrischen bezw. magnetischen Kräfte gemäss Gleichung 117) und 118) sind

$$\left.\begin{aligned} 122)\quad P_e^{(1)} &= \iiint P_e \left(\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z}\right) dV, \\ 123)\quad P_m^{(1)} &= \iiint P_m \left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right) dV, \end{aligned}\right\} \quad P^{(1)} = X^{(1)},\ Y^{(1)},\ Z^{(1)}.$$

Daraus aber ergiebt sich zu Folge der Gleichungen 16) und 25)

$$124)\qquad P_e^{(1)} = \varepsilon_e \iiint P_e \varrho_e' dV, \quad P_m^{(1)} = \varepsilon_m \iiint P_m \varrho_m' dV,$$

d. h. die Kräfte werden nach denjenigen Regeln berechnet, welche für Substanzen gelten, wie wenn sie auf Substanzen ausgeübt würden, die im Raume V mit der Dichte ϱ_e' bezw. ϱ_m' vertheilt sind. Diese Dichten sind aber die freie elektrische und magnetische Raumdichte. $P_e^{(1)}$, $P_m^{(1)}$ bedeuten dann die betreffenden Kraftcomponenten, bezogen auf Mengeneinheit freier Elektricität bezw. freien Magnetismus. Geht man umgekehrt von der Ansicht aus, dass die elektrischen und magnetischen Kräfte unter Einführung von „Elektricitätsmenge“ und „Magnetismusmenge“ so zu berechnen sind, wie die gewöhnlichen Substanzkräfte, dass also die Gleichungen 124) von vornherein bestehen, so gelten die Gleichungen unter 120) und 121) wenigstens für statische und stationäre Verhältnisse. Es ist noch nicht entschieden, ob sie nicht überhaupt unter allen Umständen zutreffen; das würde bedeuten, dass die Coëfficienten K und μ von den elektromagnetischen Vorgängen unabhängig sind, keine Functionen der Zeit sind, was aber kaum ohne Ausnahme sein dürfte.

Gleichwohl kann man, wie die Erfahrung lehrt und schon früher bemerkt ist, auch allgemein Elektricität und Magnetismus hinsichtlich ihrer Kraftwirkungen so behandeln, wie wenn sie wirkliche Substanzen wären. Ihre Energie wäre dann der Energie kraftäussernder Substanz analog.

Sofern die Gleichungen 120) und 121) bestehen, haben wir, wenn gesetzt wird

$$\begin{aligned} 125)\quad Q_e = \tfrac{1}{2}\,(&K_{xx} X_e^2 + 2 K_{xy} X_e Y_e + 2 K_{xz} X_e Z_e + K_{yy} Y_e^2 \\ &+ 2 K_{yz} Y_e Z_e + K_{zz} Z_e^2), \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 126)\quad Q_m = \tfrac{1}{2}\,(&\mu_{xx} X_m^2 + 2 \mu_{xy} X_m Y_m + 2 \mu_{xz} X_m Z_m + \mu_{yy} Y_m^2 \\ &+ 2 \mu_{yz} Y_m Z_m + \mu_{zz} Z_m^2), \end{aligned}$$

für die elektrischen und magnetischen Polarisirungscomponenten

$$127)\qquad f = \frac{\partial Q_e}{\partial X_e}, \quad g = \frac{\partial Q_e}{\partial Y_e}, \quad h = \frac{\partial Q_e}{\partial Z_e}.$$

$$128)\qquad a = \frac{\partial Q_m}{\partial X_m}, \quad b = \frac{\partial Q_m}{\partial Y_m}, \quad c = \frac{\partial Q_m}{\partial Z_m}.$$

Die Q spielen die Rolle eines Potentials in einem Raume, dessen Coordinaten durch die Componenten der daselbst herrschenden elektrischen oder magnetischen Kraft gemessen werden. Und dieses Potential ist ein ganz bestimmtes; die Niveauflächen daselbst sind confocale Flächen zweiten Grades, Ellipsoide, die Kraftlinien Linien zweiten Grades. Da man dann auch hat

$$129)\quad X_e \frac{\partial Q_e}{\partial X_e} + Y_e \frac{\partial Q_e}{\partial Y_e} + Z_e \frac{\partial Q_e}{\partial Z_e} = 2\,Q_e = X_e f + Y_e g + Z_e h,$$

$$130)\quad X_m \frac{\partial Q_m}{\partial X_m} + Y_m \frac{\partial Q_m}{\partial Y_m} + Z_m \frac{\partial Q_m}{\partial Z_m} = 2\,Q_m = X_m a + Y_m b + Z_m c,$$

so werden die potentiellen Energien

$$131)\quad E_e = \frac{1}{2}\iiint\left(X_e \frac{\partial Q_e}{\partial X_e} + Y_e \frac{\partial Q_e}{\partial Y_e} + Z_e \frac{\partial Q_e}{\partial Z_e}\right) dV = \iiint Q_e\, dV,$$

$$132)\quad E_m = \frac{1}{2}\iiint\left(X_m \frac{\partial Q_m}{\partial X_m} + Y_m \frac{\partial Q_m}{\partial Y_m} + Z_m \frac{\partial Q_m}{\partial Z_m}\right) dV = \iiint Q_m\, dV.$$

Und hiernach sind die Energien in Volumeinheit

$$133)\qquad (E_e) = Q_e,\quad (E_m) = Q_m,$$

und wir haben auch

$$134)\qquad f = \frac{\partial (E_e)}{\partial X_e},\quad g = \frac{\partial (E_e)}{\partial Y_e},\quad h = \frac{\partial (E_e)}{\partial Z_e};$$

$$135)\qquad a = \frac{\partial (E_m)}{\partial X_m},\quad b = \frac{\partial (E_m)}{\partial Y_m},\quad c = \frac{\partial (E_m)}{\partial Z_m}.$$

Die potentiellen Energien gestatten also auch die Polarisirungen zu berechnen, die ihre Differentialquotienten nach den betreffenden Kraftcomponenten sind.

Kehren wir jetzt zu den fundamentalen Gleichungssystemen zurück. Die unter 110) und 111) gegebenen Formen sind, wie bemerkt, die von C. Neumann abgeleiteten, hier verallgemeinerten. Darin bedeuten die Differentiationen nach der Zeit die vollständigen solchen Differentiationen. Also haben wir für irgend eine der Grössen

$$136)\quad \frac{dp}{dt} = \frac{\partial p}{\partial t} + v_x \frac{\partial p}{\partial x} + v_y \frac{\partial p}{\partial y} + v_z \frac{\partial p}{\partial z};\quad p = a, b, c; f, g, h.$$

Damit bekommen wir beispielsweise

$$\frac{da}{dt} + a\left(\frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) - b\frac{\partial v_x}{\partial y} - c\frac{\partial v_x}{\partial z}$$

$$= \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial a v_y}{\partial y} + \frac{\partial a v_z}{\partial z} + v_x \frac{\partial a}{\partial x} - b\frac{\partial v_x}{\partial y} - c\frac{\partial v_x}{\partial z}$$

$$= \frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial a v_y}{\partial y} + \frac{\partial a v_z}{\partial z} + v_x\left(\frac{\partial a}{\partial x} + \frac{\partial b}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z}\right) - \frac{\partial b v_x}{\partial y} - \frac{\partial c v_x}{\partial z}.$$

Demnach gehen die Gleichungssysteme 110), 111) über in

$$137)\quad \begin{cases} A\left[\frac{\partial a}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial y}(av_y-bv_x)+\frac{\partial}{\partial z}(av_z-cv_x)+v_x\left(\frac{\partial a}{\partial x}+\frac{\partial b}{\partial y}+\frac{\partial c}{\partial z}\right)\right] \\ \qquad\qquad = +\frac{\partial Z_e}{\partial y}-\frac{\partial Y_e}{\partial z}, \\ A\left[\frac{\partial b}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial z}(bv_z-cv_y)+\frac{\partial}{\partial x}(bv_x-av_y)+v_y\left(\frac{\partial a}{\partial x}+\frac{\partial b}{\partial y}+\frac{\partial c}{\partial z}\right)\right] \\ \qquad\qquad = +\frac{\partial X_e}{\partial z}-\frac{\partial Z_e}{\partial x}, \\ A\left[\frac{\partial c}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(cv_x-av_z)+\frac{\partial}{\partial y}(cv_y-bv_z)+v_z\left(\frac{\partial a}{\partial x}+\frac{\partial b}{\partial y}+\frac{\partial c}{\partial z}\right)\right] \\ \qquad\qquad = +\frac{\partial Y_e}{\partial x}-\frac{\partial X_e}{\partial y}; \end{cases}$$

$$138)\quad \begin{cases} A\left[\frac{\partial f}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial y}(fv_y-gv_x)+\frac{\partial}{\partial z}(fv_z-hv_x)+v_x\left(\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\right)\right] \\ \qquad\qquad = -\frac{\partial Z_m}{\partial y}+\frac{\partial Y_m}{\partial z}-A\varepsilon_s u_1, \\ A\left[\frac{\partial g}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial z}(gv_z-hv_y)+\frac{\partial}{\partial x}(gv_x-fv_y)+v_y\left(\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\right)\right] \\ \qquad\qquad = -\frac{\partial X_m}{\partial z}+\frac{\partial Z_m}{\partial x}-A\varepsilon_s v_1, \\ A\left[\frac{\partial h}{\partial t}+\frac{\partial}{\partial x}(hv_x-fv_z)+\frac{\partial}{\partial y}(hv_y-gv_z)+v_z\left(\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\right)\right] \\ \qquad\qquad = -\frac{\partial Y_m}{\partial x}+\frac{\partial X_m}{\partial y}-A\varepsilon_s w_1. \end{cases}$$

Das sind die eigentlich von Hertz aufgestellten Gleichungen. Für die mit den Geschwindigkeiten selbst multiplicirten Glieder hätten wir auch in Folge der Gleichungen 16) und 25) setzen können $\varepsilon_m \varrho'_m$, $\varepsilon_e \varrho'_e$ multiplicirt mit den Geschwindigkeitscomponenten.

Da die ursprünglichen Gleichungen 88) und 89) unter allen Umständen Geltung haben sollen, erhalten wir

$$139)\quad \begin{cases} \varepsilon_s u = \varepsilon_s u_1+\frac{\partial f}{\partial t}+\varepsilon_e \varrho'_e v_x+\frac{\partial}{\partial y}(fv_y-gv_x)+\frac{\partial}{\partial z}(fv_z-hv_x), \\ \varepsilon_s v = \varepsilon_s v_1+\frac{\partial g}{\partial t}+\varepsilon_e \varrho'_e v_y+\frac{\partial}{\partial z}(gv_z-hv_y)+\frac{\partial}{\partial x}(gv_x-fv_y), \\ \varepsilon_s w = \varepsilon_s w_1+\frac{\partial h}{\partial t}+\varepsilon_e \varrho'_e v_z+\frac{\partial}{\partial x}(hv_x-fv_z)+\frac{\partial}{\partial y}(hv_y-gv_z). \end{cases}$$

Die Grössen links stellen die Componenten des elektrischen Gesammtstromes dar. Der Gesammtstrom besteht hiernach in Medien, welche irgend wie bewegt werden, nicht wie in ruhenden Medien aus

zwei Theilen, dem Leitungsstrom und Polarisirungsstrom, sondern aus vier Theilen. Den dritten Theil, dessen Componenten proportional sind den Raumdichten, d. h. den freien Elektricitätsmengen, und den Geschwindigkeiten der materiellen Bewegung, nennt man den Convectionsstrom. Die beiden letzten Glieder geben einen Strom, welcher von den relativen materiellen Bewegungen in Verbindung mit den Polarisirungen des Mediums, sowie von den absoluten materiellen Bewegungen in Verbindung mit der relativen Vertheilung der Polarisirungen abhängt.

Der dritte Strom ist bekanntlich längst auch experimentell nachgewiesen, d. h. die Erfahrung hat gelehrt, dass ein geladener Körper, welcher bewegt wird, wie ein elektrischer Strom wirkt, der in Richtung der Bahn des geladenen Körpers fliessen würde. Und auch die Werthe für die Stärke dieses Stromes als proportional der Geschwindigkeit der Bewegung und der mitgenommenen Elektricitätsmenge haben sich bewahrheitet [1]). Gleichwohl bietet die Theorie gerade seinetwegen eine erhebliche Schwierigkeit, die sofort zu erwähnen sein wird.

Was den vierten Strom anbetrifft, so soll er einem Strome entsprechen, den Röntgen [2]) nachgewiesen hat, indem er eine Scheibe, die oben auf einer Hälfte positiv, auf der anderen Hälfte negativ und unten auf den entsprechenden Hälften entgegengesetzt, negativ und positiv, geladen war, um eine Axe drehte. In Folge der besonderen Art der Ladung kann es sich hier nicht um einen Convectionsstrom handeln, denn es kommen, wie man sieht, vier solche Convectionsströme in Frage, die sich in ihrer Wirkung paarweise aufheben, weil sie paarweise entgegengesetzte Elektricitäten in gleichen Bahnen führen. Wird ein Strom beobachtet, so kann er auf Rechnung jenes vierten Stromes, den die Hertz'schen Formeln geben, gesetzt werden. Es scheint zweckmässiger, den vierten Strom in zwei Ströme zu zerlegen nach den absoluten Geschwindigkeiten und den inneren relativen Bewegungen. Hiernach hätten wir insgesammt fünf Ströme nach folgendem Schema:

140)

Leitungsstrom	Verschiebungsstrom	Convectionsstrom
u_1	$\frac{\partial f}{\partial t}$	$\varepsilon_e \varrho'_e v_x$
v_1	$\frac{\partial g}{\partial t}$	$\varepsilon_e \varrho'_e v_y$
w_1	$\frac{\partial h}{\partial t}$	$\varepsilon_e \varrho'_e v_z$

[1]) Vergl. hierüber die bekannten Arbeiten von Rowland, sowie von neuesten Arbeiten die sehr genauen und schönen Untersuchungen von A. Eichenwald (Ann. d. Phys. 11, 431 ff. (1903) und 13, 919 ff. (1904)], woselbst auch frühere Literatur berücksichtigt ist. — [2]) Sitzungsberichte der Berliner Akademie der Wissenschaften, 26. Febr. 1885.

Röntgen'scher erster Strom — Röntgen'scher zweiter Strom

$$141)\quad \begin{cases} f\left(\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)-g\frac{\partial v_x}{\partial y}-h\frac{\partial v_x}{\partial z}, & -v_x\left(\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\right)+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}, \\ g\left(\frac{\partial v_z}{\partial z}+\frac{\partial v_x}{\partial x}\right)-h\frac{\partial v_y}{\partial z}-f\frac{\partial v_y}{\partial x}, & -v_y\left(\frac{\partial h}{\partial z}+\frac{\partial f}{\partial x}\right)+v_z\frac{\partial g}{\partial z}+v_x\frac{\partial g}{\partial x}, \\ h\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}\right)-f\frac{\partial v_z}{\partial x}-g\frac{\partial v_z}{\partial y}, & -v_z\left(\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}\right)+v_x\frac{\partial h}{\partial x}+v_y\frac{\partial h}{\partial y}, \end{cases}$$

Der ganze Röntgenstrom

$$142_1)\quad \begin{cases} \frac{\partial}{\partial y}(f v_y - g v_x) - \frac{\partial}{\partial z}(h v_x - f v_z), \\ \frac{\partial}{\partial z}(g v_z - h v_y) - \frac{\partial}{\partial x}(f v_y - g v_x), \\ \frac{\partial}{\partial x}(h v_x - f v_z) - \frac{\partial}{\partial y}(g v_z - h v_y). \end{cases}$$

Wir bezeichnen die Componenten der fünf Einzelströme durch u, v w mit den Indices 1 bis 5.

Die Componenten für den Röntgen'schen ersten und zweiten Strom kann man noch auf eine andere Form bringen. So ist

$$\varepsilon_s u_4 = +f\left(\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}\right)-\left(f\frac{\partial v_x}{\partial x}+g\frac{\partial v_x}{\partial y}+h\frac{\partial v_x}{\partial z}\right).$$

Ferner haben wir

$$\varepsilon_s u_5 = -v_x\left(\frac{\partial f}{\partial x}+\frac{\partial g}{\partial y}+\frac{\partial h}{\partial z}\right)+\left(v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}\right).$$

Somit zu Folge der Gleichungen 16) und 112) für den ersten Röntgenstrom

$$143)\quad \begin{cases} \varepsilon_s u_4 = f\frac{1}{dV}\frac{d(dV)}{dt}-\left(f\frac{\partial v_x}{\partial x}+g\frac{\partial v_x}{\partial y}+h\frac{\partial v_x}{\partial z}\right), \\ \varepsilon_s v_4 = g\frac{1}{dV}\frac{d(dV)}{dt}-\left(f\frac{\partial v_y}{\partial x}+g\frac{\partial v_y}{\partial y}+h\frac{\partial v_y}{\partial z}\right), \\ \varepsilon_s w_4 = h\frac{1}{dV}\frac{d(dV)}{dt}-\left(f\frac{\partial v_z}{\partial x}+g\frac{\partial v_z}{\partial y}+h\frac{\partial v_z}{\partial z}\right). \end{cases}$$

Im ersten Gliede steht als Factor der jeweiligen Polarisirung die durch die innere Bewegung in der Zeiteinheit hervorgebrachte cubische Compression der Substanz. Dieses erste Glied wäre proportional einer Compressionsarbeit, hervorgebracht durch die Polarisirungen in Richtung der Axen, diese Polarisirungen wie Druckkräfte aufgefasst. Das zweite Glied wäre ebenfalls proportional einer Arbeit und zwar einer Deformationsarbeit in einer Ebene senkrecht zur x-Axe bezw. y-Axe bezw. z-Axe. Also insgesammt würde dieser erste Röntgenstrom wie

von Deformationsarbeiten im Felde verursacht erscheinen. Er wäre eine Art Deformationsstrom [1]).

Für den zweiten Röntgenstrom haben wir zu Folge Gleichung 16)

$$144)\quad \begin{cases} \varepsilon_s u_5 = -\varepsilon_e \varrho_e' r_x + v_x \dfrac{\partial f}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial f}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial f}{\partial z}, \\ \varepsilon_s v_5 = -\varepsilon_e \varrho_e' v_y + v_x \dfrac{\partial g}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial g}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial g}{\partial z}, \\ \varepsilon_s w_5 = -\varepsilon_e \varrho_e' v_z + v_x \dfrac{\partial h}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial h}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial h}{\partial z}. \end{cases}$$

Der erste Theil ist der Convectionsstrom mit negativem Zeichen, er würde also den früher als Convectionsstrom bezeichneten Strom aufheben und wir hätten für den zweiten Röntgenstrom zusammen mit dem Convectionsstrome

$$145)\quad \begin{cases} \varepsilon_s (u_3 + u_5) = v_x \dfrac{\partial f}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial f}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial f}{\partial z}, \\ \varepsilon_s (v_3 + v_5) = v_x \dfrac{\partial g}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial g}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial g}{\partial z}, \\ \varepsilon_s (w_3 + w_5) = v_x \dfrac{\partial h}{\partial x} + v_y \dfrac{\partial h}{\partial y} + v_z \dfrac{\partial h}{\partial z}. \end{cases}$$

Da ferner $\dfrac{\partial f}{\partial x}$ u. s. f. Grössen sind von der Art von Elektricitätsmengen, so stellt der zweite Röntgenstrom überhaupt einen Convectionsstrom dar. Der zweite Röntgenstrom zusammen mit dem Convectionsstrom geben einen Strom, herrührend von dem Transport von Elektricität (nicht der Elektricität) in Verbindung mit, ich möchte sagen, krystallinischer Vertheilung der Elektricität durch den Transport. Wir können diese Ströme zusammen den Vertheilungsstrom nennen. Das ist aber von Wichtigkeit, dass die Hertz'sche Theorie den gewöhnlich sogenannten Convectionsstrom gar nicht ergiebt.

In Bezug auf den ganzen Röntgenstrom findet sich noch folgendes: Setzt man für den Augenblick

$$146)\quad f v_y - g v_x = \nu_e, \quad g v_z - h v_y = \lambda_e, \quad h v_x - f v_z = \mu_e,$$

so hat man für die Componenten des ganzen Röntgenstromes

$$147)\quad \varepsilon_s (u_4 + u_5) = \frac{\partial \nu_e}{\partial y} - \frac{\partial \mu_e}{\partial z}, \qquad \varepsilon_s (v_4 + v_5) = \frac{\partial \lambda_e}{\partial z} - \frac{\partial \nu_e}{\partial x},$$

$$\varepsilon_s (w_4 + w_5) = \frac{\partial \mu_e}{\partial x} - \frac{\partial \lambda_e}{\partial y}.$$

Daraus ergiebt sich sofort

[1]) Ich weiss nicht, ob damit die bekannten Deformationsströme in Magneten zusammenhängen (z. B. bei Torsion oder Biegung).

148) $$\frac{\partial (u_4 + u_5)}{\partial x} + \frac{\partial (v_4 + v_5)}{\partial y} + \frac{\partial (w_4 + w_5)}{\partial z} = 0.$$

Der Röntgenstrom entspricht also für sich allein schon der Continuitätsbedingung. Da nun der ganze elektrische Strom (u, v, w) auch der Continuitätsbedingung gehorchen muss, so folgt, dass auch die drei ersten Ströme, nämlich der Leitungsstrom, der Verschiebungsstrom und der Convectionsstrom zusammen der Continuitätsbedingung gehorchen, und es ist

149) $$\frac{\partial (u_1 + u_2 + u_3)}{\partial x} + \frac{\partial (v_1 + v_2 + v_3)}{\partial y} + \frac{\partial (w_1 + w_2 + w_3)}{\partial z} = 0.$$

Jeder der fünf Ströme giebt Anlass zu einer kinetischen Energie. Die Energie der Ströme u_1, v_1, w_1 und u_2, v_2, w_2 kennen wir bereits. Die Energie des Convectionsstromes ist

150_1) $$E_{s_3} = \varepsilon_s \varepsilon_e \iiint \varrho'_e (X_e v_x + Y_e v_y + Z_e v_z)\, dV.$$

Bezeichnen wir die Grösse der absoluten Bewegung mit r', so wird hiernach

150_2) $$E_{s_3} = \varepsilon_s \varepsilon_e \iiint \varrho'_e R_e r' \cos (R_e, r')\, dV,$$

und für Raumeinheit

151) $$(E_{s_3}) = \varepsilon_s \varepsilon_e \varrho'_e R_e r' \cos (R_e, r').$$

Bewegt sich das Medium so, dass seine Theilchen an jeder Stelle sich immer senkrecht zu der daselbst herrschenden wahren elektrischen Kraft verschieben, also in den Niveauflächen dieser Kraft, so ist $E_{s_3} = 0$, der Convectionsstrom repräsentirt keine freie Energie. Dagegen ist diese Energie ein Maximum, wenn die Bewegung die Theilchen an jeder Stelle längs den elektrischen Kraftlinien verschiebt.

Bei stationären elektrischen Verhältnissen, wofür die elektrische Kraft ein Potential hat, wird, wenn n_i die nach dem Innern von O gezogene Normale bedeutet,

152_1) $$E_{s_3} = \varepsilon_s \varepsilon_e \iint \varrho'_e U_e r' \cos (n_i, r')\, dO + \varepsilon_s \varepsilon_e \iiint U_e \left(\frac{\partial \varrho'_e v_x}{\partial x} + \frac{\partial \varrho'_e v_y}{\partial y} + \frac{\partial \varrho'_e v_z}{\partial z} \right) dV.$$

Es ist nun bekanntlich, welche Bedeutung auch ϱ'_e haben mag.

153) $$\frac{\delta \varrho'_e v_x}{\partial x} + \frac{\partial \varrho'_e v_y}{\partial y} + \frac{\partial \varrho'_e v_z}{\partial z} = \frac{d (\varrho'_e dV)}{dV dt} - \frac{\partial \varrho'_e}{\partial t},$$

also wird auch

152_2) $$E_{s_3} = \varepsilon_s \varepsilon_e \iint \varrho'_e U_e r' \cos (n_i, r')\, dO + \varepsilon_s \varepsilon_e \iiint U_e \frac{d (\varrho'_e dV)}{dt} - \varepsilon_s \varepsilon_e \iiint U_e \frac{\partial \varrho'_e}{\partial t}\, dV.$$

Verhält sich die Ladung $(\varrho' dV)$ an jeder Stelle bei allen Aenderungen, die vorgenommen werden, unveränderlich, so fällt das zweite Integral fort. Ist auch die Dichte (ϱ'_e) mit der Zeit nicht variabel, so bleibt

überhaupt nur das erste Integral bestehen. In diesem Falle genügt auch der Convectionsstrom für sich der Continuitätsbedingung und die durch eine Flächeneinheit in der Zeiteinheit transportirte Energie wird

154) $$[E_{s_2}] = \varepsilon_s \varepsilon_e \varrho_e' U_e r' \cos(n_i, r').$$

Senkrecht zu den Bewegungslinien findet dann keine Energiestrahlung statt, sondern nur in den Bewegungslinien. Gleiches gilt, wenn die elektrische Dichte mit der Zeit nicht variirt und das Medium incompressibel ist.

Noch interessirt der Fall, dass auch die materielle Bewegung stationär ist, weil alle bisher über Convectionsströme ausgeführten Versuche ihm entsprechen. Es ist dann $\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0$, somit

155) $$E_{s_2} = \varepsilon_s \varepsilon_e \iint \varrho_e' U_e r' \cos(n_i, r')\, d\,O$$
$$+ \varepsilon_s \varepsilon_e \iiint U_e \left(v_x \frac{\partial \varrho_e'}{\partial x} + v_y \frac{\partial \varrho_e'}{\partial y} + v_z \frac{\partial \varrho_e'}{\partial z} \right) d\,V.$$

Bei diesen Versuchen war freie Elektricität in jedem Augenblick immer nur auf einer Fläche verbreitet, und zwar mit überall gleicher Dichte. Also fällt das Raumintegral fort, es bleibt wie im vorigen Falle nur das Flächenintegral. Dieses aber haben wir auf die geladene Fläche zu beziehen und da diese Fläche aus einem Leiter bestand, wofür U_e constant ist, bekommen wir, weil ϱ_e' zu ersetzen ist durch σ_e', die Flächendichte, für den genannten Fall

156) $$E_{s_2} = \varepsilon_s \varepsilon_e \sigma_e' U_e \iint r' \cos(n_i, r')\, d\,O.$$

Die Bewegung bestand meist in einer Drehung der Fläche um eine durch ihre Mitte gehende Axe. Hierfür aber ist $\cos(n_i, r') = 0$. Also ging von solchen Convectionsströmen, wie sie bisher untersucht sind, keine kinetische Energie aus, und das ist ganz verständlich. Kinetische Energie würde überhaupt nicht von Ladungen ausgehen, die sich in sich selbst bewegen. Ebenso wenig von gleichmässig geladenen festen Leitern, selbst wenn fortschreitende Bewegung stattfindet, z. B. nicht von den Himmelskörpern, die, nach dem Verhalten der Erde zu urtheilen, elektrische Ladungen besitzen und mit sich durch den Raum führen. Es sind auch meines Wissens Wärmevorgänge oder andere freie Arbeiten bei den bisher studirten Convectionsströmen nicht beobachtet worden. Diese Betrachtung ist jedoch nicht vollständig, worüber später.

Ferner kann auch die Bewegung ein Potential haben, wie ein solches beispielsweise bei so vielen Flüssigkeitsbewegungen auftritt. Nennen wir dieses Potential φ' und setzen

$$v_x = -\frac{\partial \varphi'}{\partial x}, \quad v_y = -\frac{\partial \varphi'}{\partial y}, \quad v_z = -\frac{\partial \varphi'}{\partial z},$$

so erhalten wir allgemein

157) $$E_{\varepsilon_3} = \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e \iint \varphi' \varrho_e' R_e \cos(n_i, R_e)\, d\,O + \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e \iiint \varphi' \left(\frac{\partial \varrho_e' X_e}{\partial x} + \frac{\partial \varrho_e' Y_e}{\partial y} + \frac{\partial \varrho_e' Z_e}{\partial z} \right) dV$$
$$= \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e \iint \varphi' \varrho_e' R_e \cos(n_i, R_e)\, d\,O + 4\pi \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e^2 \iiint \varphi' \varrho_e \varrho_e' dV$$
$$+ \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e \iiint \varphi' \left(X_e \frac{\partial \varrho_e'}{\partial x} + Y_e \frac{\partial \varrho_e'}{\partial y} + Z_e \frac{\partial \varrho_e'}{\partial z} \right) dV.$$

Die Grösse ϱ_e ist dabei nach Gleichung 20) die wahre Dichte der Elektricität. Kommen wieder Aenderungen der Raumdichte nicht in Frage, so bleibt

158_1) $$E_{\varepsilon_3} = \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e \iint \varphi' \varrho_e' R_e \cos(n_i, R_e)\, d\,O + 4\pi \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e^2 \iiint \varphi' \varrho_e \varrho_e' dV$$
$$= 4\pi \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e^2 \left(\iint \varphi' \sigma_e \varrho_e' d\,O + \iiint \varphi' \varrho_e \varrho_e' dV \right),$$

oder

158_2) $$E_{\varepsilon_3} = 4\pi \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e^2 \left(\iint \varphi' \sigma_e \sigma_e' d\,O + \iiint \varphi' \varrho_e \varrho_e' dV \right),$$

ein etwas wunderliches Ergebniss. Sind räumlich vertheilte Elektricitäten überhaupt nicht vorhanden, so bleibt

159) $$E_{\varepsilon_3} = \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e \iint \varphi' \sigma_e' R_e \cos(n_i, R_e)\, d\,O = 4\pi \varepsilon_\varepsilon \varepsilon_e^2 \iint \varphi' \sigma_e \sigma_e' d\,O.$$

Ein Maximum der Energiestrahlung geht dann aus von Ladungen, welche auf Niveauflächen ausgebreitet sind, also von Leitern (vergl. nächsten Abschnitt). Der Fall, dass gar keine Energie ausgestrahlt wird, kann auch hier vorkommen, da der Cosinus positive und negative Werthe haben wird. Das trifft beispielsweise zu, wenn ein rings zu gleicher Dichte und gleicher Kraft geladener Körper, etwa eine geladene Metallkugel, sich in geradliniger Bahn bewegt.

Endlich lehrt die Gleichung 150_1), dass die Convectionsenergie nur von denjenigen Kräften abhängt, die in der Bewegungsrichtung wirken und nur von denjenigen Bewegungen, die in Wirkungsrichtungen der Kräfte fallen.

Die Energie der beiden letzten Ströme fassen wir in einen Ausdruck zusammen, als Energie des ganzen Röntgenstromes. Demnach ist nach den Gleichungen unter 147)

160_1) $$E_{\varepsilon_{4+5}} = \varepsilon_\varepsilon \iiint \left[X_e \left(\frac{\partial \nu_e}{\partial y} - \frac{\partial \mu_e}{\partial z} \right) + Y_e \left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial z} - \frac{\delta \nu_e}{\partial x} \right) + Z_e \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial x} - \frac{\partial \lambda_e}{\partial y} \right) \right] dV.$$

Im Falle ein Potential besteht, haben wir

161) $$E_{\varepsilon_{4+5}} = \varepsilon_\varepsilon \iint U_e \left[\left(\frac{\partial \nu_e}{\partial y} - \frac{\partial \mu_e}{\partial z} \right) \cos(n_i, x) + \left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial z} - \frac{\partial \nu_e}{\partial x} \right) \cos(n_i, y) + \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial x} - \frac{\partial \lambda_e}{\partial y} \right) \cos(n_i, z) \right] d\,O.$$

Das Raumintegral ist Null, weil die Glieder sich gegenseitig aufheben. Ist nun U_e constant auf der Fläche, so wird, weil in Identität mit der Continuitätsgleichung unter 148)

$$162) \quad \iint \left[\left(\frac{\partial \nu_e}{\partial y} - \frac{\partial \mu_e}{\partial z} \right) \cos(n_i, x) + \left(\frac{\partial \lambda_e}{\partial z} - \frac{\partial \nu_e}{\partial x} \right) \cos(n_i, y) + \left(\frac{\partial \mu_e}{\partial x} - \frac{\partial \lambda_e}{\partial y} \right) \cos(n_i, z) \right] dO = 0$$

ist, auch die Energie Null. Der Röntgenstrom kann also keine kinetische Energie ausstrahlen, wenn er durch Bewegung von geladenen Leitern verursacht wird. Es müssen sich Nichtleiter bewegen. Ob dann noch kinetische Energie entsteht, hängt von den besonderen Umständen ab.

Wenn kein Potential vorhanden ist, wird die Energie

$$160_3) \quad E_{s_{4+5}} = + \varepsilon_s \iint \left[(\mu_e Z_e - \nu_e Y_e) \cos(n_a, x) + (\nu_e X_e - \lambda_e Z_e) \cos(n_a, y) + (\lambda_e Y_e - \mu_e X_e) \cos(n_a, z) \right] dO$$

$$- \varepsilon_s \iiint \left[\mu_e \frac{\partial Z_e}{\partial x} - \nu_e \frac{\partial Y_e}{\partial x} + \nu_e \frac{\partial X_e}{c\, y} - \lambda_e \frac{\partial Z_e}{\partial y} + \lambda_e \frac{\partial Y_e}{\partial z} - \mu_e \frac{\partial X_e}{\partial z} \right] dV,$$

woraus ich jedoch allgemeinere Schlüsse nicht weiter zu ziehen weiss.

Genau dieselben Betrachtungen können wir für den magnetischen Gesammtstrom und seine Theilströme anstellen. Der Leitungsstrom fehlt hier, wie wir wissen, der eigentliche Convectionsstrom kann thatsächlich nie zur Wirkung kommen, weil sich niemals ein Pol für sich allein bewegen kann, sondern stets nur in Verbindung mit einem anderen Pol. Der Verschiebungsstrom und der Röntgenstrom können aber auch thatsächlich bestehen. Die Energie des magnetischen Verschiebungsstromes kennen wir schon, die des Röntgenstromes ergiebt sich aber aus den Gleichungen unter 160) u. s. f., wenn wir den Index e mit dem Index m vertauschen und setzen

$$163) \quad a\nu_y - b\nu_x = \nu_m, \quad b\nu_z - c\nu_y = \lambda_m, \quad c\nu_x - a\nu_z = \mu_m.$$

In dieser Maxwell'schen Theorie und der ihr für bewegte Substanzen von Hertz gegebenen Erweiterung sind alle Grössen, welche von physikalischen Eigenschaften herrühren, bezogen auf die Substanzen; von dem Aether, der doch als Verbreiter der elektromagnetischen Energien betrachtet wird, ist nirgend die Rede. Es ist also angenommen, dass dieser Aether sich in ganz der gleichen Weise bewegt wie die Substanzen, also mit diesen Substanzen fest verbunden ist. Das hat zu einem sehr ernsten Einwurf gegen die Formeln geführt, denn aus den bekannten Versuchen von Fizeau über den Einfluss der Bewegung einer Substanz auf den durch diese Substanz gehenden Lichtstrahl möchte man schliessen, dass jene Annahme unzulässig ist. Es sind

nun eine grosse Reihe von Versuchen gemacht worden, die Formeln von Hertz zu corrigiren oder durch neue zu ersetzen. Der wichtigste Versuch rührt her von Lorentz[1]). Die sehr schwierige Darlegung dieser Theorie gehört nicht hierher, ihr Ergebniss kommt für isotrope Medien darauf hinaus, dass die in den Hertz'schen Gleichungen vertretenen, durch die Bewegung verursachten Ströme, also der Convectionsstrom und der Röntgenstrom, multiplicirt werden mit $\frac{K - K^{(0)}}{K}$, woselbst $K^{(0)}$ die Dielektricitätsconstante des Aethers bedeutet. Ich will zeigen, in welcher Weise man zu diesem Factor auch kommen kann, ohne dass man eine besondere Bewegung des Aethers anzunehmen braucht, wenigstens für isotrope Verhältnisse, so dass die Grundannahme von Hertz stehen bleiben kann. Trennt man nämlich den Aether in seiner Bewegung von der Substanz, so müsste man eigentlich in den Hertz'schen Gleichungen alle Glieder in je zwei zerlegen, eines, das sich auf die Substanzen bezieht, und ein anderes, das dem Aether angehört. Unterscheiden wir die dem Aether allein zugehörigen Grössen von den der Substanz zusammen mit dem Aether zuzuschreibenden durch den Index (0), so hätten wir im Sinne der Hertz'schen Theorie thatsächlich beispielsweise

$$\begin{aligned} \varepsilon_s u = \varepsilon_s u_1 + \frac{\partial f}{\partial t} + \varepsilon_e (\varrho'_e v_x - \varrho'^{(0)}_e v^{(0)}_x) \\ + \frac{\partial}{\partial y} (f v_y - g v_x - f^{(0)} v^{(0)}_y + g^{(0)} v^{(0)}_x) \\ + \frac{\partial}{\partial z} (f v_z - h v_x - f^{(0)} v^{(0)}_z + h^{(0)} v^{(0)}_x). \end{aligned}$$

Setzt man hierin

$$v^{(0)}_x = p v_x, \quad v^{(0)}_y = p v_y, \quad v^{(0)}_z = p v_z,$$

so kommt

$$\begin{aligned} \varepsilon_s u = \varepsilon_s u_1 + \frac{\partial f}{\partial t} + \varepsilon_e (\varrho'_e - p \varrho'^{(0)}_e) v_x \\ + \frac{\partial}{\partial y} [(f - p f^{(0)}) v_y - (g - p g^{(0)}) v_x] \\ + \frac{\partial}{\partial z} [(f - p f^{(0)}) v_z - (h - p h^{(0)}) v_x]. \end{aligned}$$

Von dieser Beziehung vermag man nun für isotrope Substanzen zu den Lorentz'schen Gleichungen zu gelangen. Für diese Substanzen ist nämlich

164) $$f^{(0)} = \frac{K^{(0)}}{K} f, \quad g^{(0)} = \frac{K^{(0)}}{K} g, \quad h^{(0)} = \frac{K^{(0)}}{K} h,$$

also auch

[1]) Versuch einer Theorie der elektrischen und magnetischen Erscheinungen in bewegten Körpern. Leyden 1895.

165) $$\varrho_e'^{(0)} = \frac{K^{(0)}}{K}\,\varrho_e',$$

und es wird

$$\varepsilon_s u = \varepsilon_s u_1 + \frac{\partial f}{\partial t}$$
$$+ \left(1 - p\,\frac{K^{(0)}}{K}\right)\left(\varepsilon_e \varrho_e' v_x + \frac{\partial}{\partial y}(f v_y - g v_x) + \frac{\partial}{\partial z}(f v_z - h v_x)\right).$$

Soll nun der Factor für den Convectionsstrom und für den Röntgenstrom den Lorentz'schen Werth haben, so muss $p = 1$ sein. Also folgt, dass auch in dieser Theorie, wie in der von Hertz, der Aether sich mit den Substanzen, wenn diese isotrop sind, wie in fester Verbindung zusammen bewegt, eine Relativbewegung des Aethers gegen die Substanzen demnach nicht besteht. Vermag man also mit Einführung des Factors $\frac{K - K^{(0)}}{K}$ an Stelle von 1 in der That dem Fizeau'schen Phänomen gerecht zu werden, so kann der Grund in etwas anderem liegen als in einer relativen Bewegung des Aethers gegen die Substanzen, da eine solche gar nicht vorhanden zu sein braucht. Dieser Grund besteht dann in der verschiedenen Wirkung, welche die Bewegung auf Substanz und Aether hat, davon herrührend, dass die Polarisirungsverhältnisse verschieden sind.

Wenn die sich bewegenden Substanzen nicht isotrop sind, wird es auch der Aether in ihnen nicht sein. Gleichwohl könnte man auch dann noch annehmen, dass die Proportionalität zwischen den Geschwindigkeiten nach allen Richtungen die nämliche ist, ebenso die zwischen den Polarisirungen. Setzt man für letztere allgemein

$$f^{(0)} = q f, \quad g^{(0)} = q g, \quad h^{(0)} = q h,$$

so dass auch

$$\varrho_e'^{(0)} = q\,\varrho_e'$$

wäre, so bliebe auch dann

$$\varepsilon_e u = \varepsilon_s u_1 + \frac{\partial f}{\partial t}$$
$$+ (1 - pq)\left(\varepsilon_e \varrho_e' v_x + \frac{\partial}{\partial y}(f v_y - g v_x) + \frac{\partial}{\partial z}(f v_z - h v_x)\right).$$

Aber Sicherheit für die Richtigkeit der obigen Annahmen besteht nicht. Auch wäre nicht zu sagen, welche Werthe den Grössen p, q zuzuschreiben sind. Wenn die Grösse $pq = 1$ ist, entfallen der Convectionsstrom und der Röntgenstrom. Dieses würde besagen, dass die Bewegung der Substanz zu der des Aethers im umgekehrten Verhältniss der Gesammtpolarisirung von Substanz und Aether zu der Polarisirung des Aethers steht. Isotrope Leiter hätten dann nur die Polarisirung des sie durchdringenden Aethers, ihre eigene Polarisirung wäre Null. Ob diese Folge der Lorentz'schen Theorie von dem Entfallen, namentlich des Convectionsstromes, wenn Leiter allein sich bewegen, zutrifft,

ist wohl nicht entschieden. Die bisherigen Versuche über Convecti
ströme, bei denen allerdings gerade sich bewegende Leiter zur
wendung gekommen sind, brauchen dem nicht zu widersprechen, d
in diese Bewegung waren immer Nichtleiter, die Träger der Leiter c
die umgebende Luft, einbezogen.

Jedenfalls führt die so naheliegende, eigentlich fast selbstverstä
liche Erweiterung der Hertz'schen Theorie nicht ohne Weiteres zu
Lorentz'schen Formeln. Nur bei isotropen Substanzen ist das
Fall, und das gerade, indem man die Hauptannahme der Hertz'sc
Theorie beibehält, nämlich, dass der Aether auch bei der Bewegung an
Substanz starr gebunden ist. Andere Versuche, die Hertz'sche The
zu verbessern, rühren her von Cohn, Drude, Wiechert und Wi
Ich verweise auf die betreffenden Abhandlungen, die sämmtlich in
letzten Bänden der Drude'schen Annalen für Physik erschienen s

Die Frage, wie die Maxwell'sche Theorie für bewegte Substan
zu modificiren ist, muss noch als eine offene angesehen werden,
glaube, dass die hier angegebene Modification die einfachste
sicherste ist, da sie alle Vortheile der Hertz'schen Gleichungen bietet
daneben von dem Rechenschaft giebt, worin jene Gleichungen versa
Ueber die Richtigkeit der Maxwell'schen Grundgleichungen 88) und
für alle Fälle, unbewegte und bewegte Substanzen, besteht kein Zwe
ebenso wenig über die Definition der Stromcomponenten für unbewe
Substanzen, also über die Richtigkeit der Gleichungen 110), 111),
die Grundgleichungen mit den Definitionsgleichungen verbinden.

Die hier vorgeschlagenen Definitionsgleichungen für die Ströme wä

166)
$$
\begin{cases}
\varepsilon_s u = \varepsilon_s u_1 + \dfrac{\partial f}{\partial t} + \varepsilon_e (\varrho'_e v_x - \varrho'^{(0)}_e v^{(0)}_x) \\
\qquad + \dfrac{\partial}{\partial y}(f v_y - g v_x - f^{(0)} v^{(0)}_y + g^{(0)} v^{(0)}_x) \\
\qquad + \dfrac{\partial}{\partial z}(f v_z - h v_x - f^{(0)} v^{(0)}_z + h^{(0)} v^{(0)}_x), \\
\varepsilon_s v = \varepsilon_s v_1 + \dfrac{\partial g}{\partial t} + \varepsilon_e (\varrho'_e v_y - \varrho'^{(0)}_e v^{(0)}_y) \\
\qquad + \dfrac{\partial}{\partial z}(g v_z - h v_y - g^{(0)} v^{(0)}_z + h^{(0)} v^{(0)}_y) \\
\qquad + \dfrac{\partial}{\partial x}(g v_x - f v_y - g^{(0)} v^{(0)}_x + f^{(0)} v^{(0)}_y), \\
\varepsilon_s w = \varepsilon_s w_1 + \dfrac{\partial h}{\partial t} + \varepsilon_e (\varrho'_e v_z - \varrho'^{(0)}_e v^{(0)}_z) \\
\qquad + \dfrac{\partial}{\partial x}(h v_x - f v_z - h^{(0)} v^{(0)}_x + f^{(0)} v^{(0)}_z) \\
\qquad + \dfrac{\partial}{\partial y}(h v_y - g v_z - h^{(0)} v^{(0)}_y + g^{(0)} v^{(0)}_z);
\end{cases}
$$

166)
$$
\begin{cases}
\varepsilon_m \alpha = \dfrac{\partial a}{\partial t} + \varepsilon_m (\varrho'_m v_x - \varrho'^{(0)}_m v^{(0)}_x) \\
\quad + \dfrac{\partial}{\partial x}(a v_y - b v_x - a^{(0)} v^{(0)}_y + b^{(0)} v^{(0)}_x) \\
\quad + \dfrac{\partial}{\partial z}(a v_z - c v_x - a^{(0)} v^{(0)}_z + c^{(0)} v^{(0)}_x), \\
\varepsilon_m \beta = \dfrac{\partial b}{\partial t} + \varepsilon_m (\varrho'_m v_y - \varrho'^{(0)}_m v^{(0)}_y) \\
\quad + \dfrac{\partial}{\partial y}(b v_z - c v_y - b^{(0)} v^{(0)}_z + c^{(0)} v^{(0)}_y) \\
\quad + \dfrac{\partial}{\partial x}(b v_x - a v_y - b^{(0)} v^{(0)}_x + a^{(0)} v^{(0)}_y), \\
\varepsilon_m \gamma = \dfrac{\partial c}{\partial t} + \varepsilon_m (\varrho'_m v_z - \varrho'^{(0)}_m v^{(0)}_z) \\
\quad + \dfrac{\partial}{\partial z}(c v_x - a v_z - c^{(0)} v^{(0)}_x + a^{(0)} v^{(0)}_z) \\
\quad + \dfrac{\partial}{\partial y}(c v_y - b v_z - c^{(0)} v^{(0)}_y + b^{(0)} v^{(0)}_z),
\end{cases}
$$

woselbst, um es nochmals hervorzuheben, die f, g, h, a, b, c sich auf die Polarisirungen der Substanz zusammen mit dem Aether beziehen, die $f^{(0)}, g^{(0)}, h^{(0)}, a^{(0)}, b^{(0)}, c^{(0)}$ die Polarisirung des Aethers betreffen.

Zur Folge hätten die obigen Gleichungen, dass, abgesehen vom Leitungs- und Polarisirungsstrome, von der kinetischen Energie aller anderen Ströme in den Substanzen die der Ströme im Aether abzuziehen wären. Die mathematischen Ausdrücke sind aber in jedem Falle die nämlichen. Kennen wir die wirklichen Energien E, so wäre allgemein

$$\overline{E} = E - E^{(0)}.$$

Doch darf ich hervorzuheben nicht unterlassen, dass die Elektronentheorie zu solchen Differenzbeziehungen nicht führen kann. Wer diese Theorie zur Grundlage nimmt, muss die obigen Definitionsgleichungen ablehnen.

Gleichfalls müssen diese Gleichungen abgelehnt werden, wenn dem gewöhnlich so genannten Convectionsstrom bestimmte Existenz zugeschrieben wird. Dieser Strom ist nach den Hertz'schen Formeln und den hier vorgeschlagenen Erweiterungen in der Form, die früher allgemein für ihn angenommen worden ist, nicht vorhanden. Ein Convectionsstrom besteht allerdings, aber eben in anderer Form. Und der Unterschied zwischen den beiden Formen ist so fundamental, dass in Fällen, in denen nach der sonstigen Ansicht ein Convectionsstrom angenommen wird, z. B. in dem berühmt gewordenen Rowland'schen

Versuch, nach der Hertz'schen Theorie ein solcher gar nicht vorhanden sein sollte. Denn der Convectionsstrom, wie er sich aus den Hertz'schen Gleichungen ergiebt, ist durch die Formeln unter 145) definirt, und im Rowland'schen Versuch war $\frac{\partial f}{\partial x} = \frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial g}{\partial x} = \frac{\partial g}{\partial y} = \frac{\partial h}{\partial x} = \frac{\partial h}{\partial y} = 0$ und ausserdem $v_z = 0$, falls die Ebene der in seinem Versuch rotirenden Scheibe zur x, y-Ebene gewählt wird. Wie man dieser Schwierigkeit entgehen soll, ist nicht leicht zu sagen. Eine Stromwirkung ist im Rowland'schen Versuch sicher zur Erscheinung gekommen. Soll man annehmen, dass sie anderen Vorgängen entstammte als dem gewöhnlich sogenannten Convectionsstrome, so bleibt kaum etwas übrig, als den ersten Röntgenstrom zu Rathe zu ziehen. Das würde besagen, dass jene Stromwirkung relativen Bewegungen ihre Entstehung verdankte, und da solche in der rotirenden geladenen Scheibe nicht vorhanden waren, muss man sie in dem Uebergang von der Scheibe zu der sie berührenden Luft suchen. Elektrisch geladen braucht dabei die Luft gar nicht zu sein, die Relativbewegung in Verbindung mit der Polarisirung, welche erstere ja eine Aenderung dieser Polarisirung unmittelbar bedingt, genügt schon. Doch wird sicher auch die Luft etwas Elektricität von der Scheibe angenommen haben und dann bezieht sich der Convectionsstrom der Hertz'schen Theorie auf diese Ladung. Hier sind neue Untersuchungen dringend nothwendig. Wie sie auszuführen wären, ergiebt sich aus den obigen Auseinandersetzungen.

c) Entropie der Elektricität und des Magnetismus.

Von selbst erhebt sich die Frage, ob man wenigstens bei Elektricität auch von einer Entropie sprechen darf. Geht man von der am weitesten getriebenen Elektronentheorie aus, der zu Folge sogar Substanz nichts anderes sein soll als eine gewisse Anordnung von Elektronen, so wird man geneigt sein, die Frage zu bejahen, obwohl was für vollständige Substanz gilt, d. h. für Substanz, deren Molekeln aus positiven Elektronen und den es umschwärmenden negativen bestehen, noch nicht für unvollständige Substanz, d. h. solche, deren Molekeln nur aus Elektronen einer Art aufgebaut sind, also einfach für Elektricität, zu gelten braucht. Was besagt aber die Existenz der Entropie bei den wirklichen Substanzen? Es stellt doch lediglich fest, dass alle natürlichen Veränderungen, welche wirkliche Substanzen betreffen, von selbst immer nur nach einer Richtung vor sich gehen. So ist die natürliche Richtung für Aenderungen des Aggregatzustandes der Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen und in den dampfförmigen, d. h. an sich streben alle Substanzen zur Gasform hin. Ferner sind Lösungen und Diffusionen natürliche Vorgänge. Alle Substanzen streben nach völliger Durchdringung hin. Wir sagen: in

völliger Gasform, in völliger Durchbringung ist die Entropie ein Maximum, d. h. die Substanzen besitzen eine ihren Zustand charakterisirende Function, welche — um mathematisch zu sprechen — dadurch, dass sie einem Maximum zustrebt, die Richtung, nach der diese Substanzen sich ändern, bestimmt.

Hat nun die Elektricität auch eine bestimmte Richtung, nach der sie ihren Zustand von selbst zu ändern strebt? Darauf ist mit ja zu antworten. Elektricität einer Art verhält sich hinsichtlich des Aggregatzustandes, um ein substantielles Bild zu brauchen, anscheinend völlig wie Substanz, sie strebt wie diese sich ins Ungemessene zu dehnen, was der Vergasung entsprechen würde. Ganz freilich entspricht das dem Vergasungsbestreben der Substanz nicht, denn dieses besagt, dass die Substanz den ganzen leeren Raum in allen Theilen in gleicher Weise einzunehmen sucht, während das Ausbreitungsbestreben der Elektricität immer nach den Grenzen des Raumes geht, so dass der Raum selbst verlassen wird. Und genau dasselbe gilt von dem elektrischen Strome; auch dieser hat Ausdehnungsbestreben ins Ungemessene, und wiederum nicht, um den ganzen Raum zu erfüllen, sondern die Grenzen des Raumes zu decken, gewissermaassen ins Ausserräumliche zu eilen.

Auch das Durchdringungsbestreben der Substanzen findet sein Analogon in der Elektricität. Den verschiedenen Substanzen, die hier in Frage kommen, entsprechen die beiden Elektricitätsarten. Dass diese beiden Elektricitätsarten aber ein heftiges gegenseitiges Durchdringungsbestreben haben, ist bekannt. Stets suchen sich positive und negative Elektricität zu vereinigen, zu durchmischen und alle natürlichen Aenderungen dieser beiden Elektricitäten gehen nach der Richtung der vollständigen Durchmischung. Wiederum haben wir aber einen fundamentalen Unterschied gegen die Durchdringung der Substanzen zu constatiren. Es kann uns zwar nicht bekannt sein, wie Substanz sich verhalten möchte, wenn alle Substanz zu einer einheitlichen Mischung vereinigt wäre. Allein aus dem, was wir auf Erden an beschränkten Versuchen studiren, müssen wir schliessen, dass der Charakter der Substanz erhalten bliebe; die Mischung wäre Substanz, mit allen Eigenschaften, die wir der Substanz als inhärent zuschreiben, z. B. der Eigenschaft der Trägheit. Aber die beiden Elektricitäten, wenn sie sich durchdrungen haben, geben nicht mehr Elektricität, sondern gar nichts; sie sind nach Aussen völlig verschwunden und in keiner der Eigenschaften, die jeder von ihnen zukommen, irgend erkennbar. Nicht einmal eine Eigenschaft, die der einen Elektricität in anderem Maasse oder in anderer Weise innewohnt als der anderen Elektricität und von der man erwarten sollte, dass sie differenziell noch übrig bleiben würde, verräth sich im geringsten.

Obwohl hiernach die Analogien mit der Substanz nicht völlig zutreffen, besteht doch die Thatsache, dass auch die Zustandsänderungen der Elektricität wie die der Substanz eine bestimmte Richtung ein-

halten. Was entscheidet nun über diese Richtung? Dafür hat man längst die Antwort gefunden. Die Abstossung, welche gleichartige Elektricitäten und benachbarte Theile eines Stromes auf einander ausüben und die Anziehung, welche ungleichartigen Elektricitäten zukommt, soll diese Richtung festsetzen. Jene bedingt das Dehnungsbestreben einer Elektricität und eines Stromes ins Ungemessene, diese die Durchmischung beider Elektricitäten mit einander. So einfach ist scheinbar die Antwort. Man sagt auch, diese Aenderungen gehen so vor sich, dass das Potential kleiner wird, dass es einem Minimum zustrebt. Genauer soll das Potential überhaupt Null werden. Wo Erscheinungen auftreten, die gar nicht von einem Potential beherrscht werden, entstehen Gegenerscheinungen, die sie zu vernichten suchen; wie die Extraströme, wenn Stromänderungen hervorgebracht werden; oder sie strahlen ins Unbegrenzte aus. Also wäre das Potential das Analogon zur Entropie der Substanz. Anscheinend nur äusserlich, indem es wie dieses die Aenderungsrichtung bestimmt. Denn diesem Potential entspricht die auch den Substanzen zukommende innere und äussere potentielle Energie. Wenn man aber bedenkt, dass die absolute Temperatur ihrem Wesen nach nur als Zahl definirt werden kann, und dass demnach die Entropie die gleichen Benennungen hat wie Energie, sieht jene Vergleichung des elektrischen Potentials, das ja ebenfalls eine Energie ist, mit der Entropie doch wie etwas mehr aus als ein leeres Analogon. Nur dass der Temperaturquotient, der die Energie zur Entropie macht, und der beliebig variirt werden kann, hier fehlt, denn das elektrische Potential mit einem variirbaren Quotienten zu versehen, geht nicht an. Will man gleichwohl den Vergleich aufrecht erhalten, so muss man sagen, dass dieser, bei Substanz variirbare Quotient bei der Elektricität, soweit die Erfahrung reicht, so gut wie gar nicht verändert werden kann, also als Constante zu behandeln ist. Sobald man jedoch so schliesst, ergiebt sich auch, dass die Theorie, nicht wie bei der Substanz über zwei Grundsätze, Hauptformeln, verfügen kann, sondern nur über eine Hauptformel, die andere ist ihr absolut proportional. In der That hat man bis jetzt in die Theorie der Elektricität selbst, d. h. ohne Rücksicht auf ihre Wirkungen an und in Substanzen, nur eine solche Hauptformel eingeführt, nämlich das Princip der Erhaltung der Energie und eine zweite hat sich nicht als erforderlich erwiesen. Das ist eine gewisse Stütze für die obigen Betrachtungen. Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass bei weiterer Erkenntniss aus verschärfter Erfahrung jener der Temperatur entsprechende Quotient sich als variabel erweisen wird, und dann wird es auch für eine Theorie rein elektrischer Verhältnisse eines zweiten Hauptsatzes bedürfen. Doch vermuthe ich, dass es sich alsdann nicht sowohl um das Potential handeln wird, als vielmehr um die ihm entsprechende Grösse

167) $$P = \int (f\,dx + g\,dy + h\,dz),$$

welche das Linienintegral der Polarisationen darstellt, und für isotrope Substanzen übergeht in $\frac{K}{4\pi} U_e$. Hier würde $\frac{4\pi}{K}$ die Rolle der Temperatur übernehmen, es käme also auf beliebige Mittheilbarkeit von Dielektricität hinaus, die Dielektricitätscoëffizienten würden (reciprok) der Temperatur entsprechen, sie sind auch wie diese von der Art von Zahlen. Doch das verliert sich ins noch gänzlich Unbekannte.

Beim Magnetismus findet anscheinend nicht einmal Analogie statt; dieser hat kein Streben ins Ungemessene, noch auch nach Ausgleichung seiner beiden Arten, weil, wie schon hervorgehoben, er stets mit beiden Arten an die Molekel starr gebunden ist.

Was die Entropie der elektrisch geladenen Körper selbst anbetrifft, so hat Herr Duhem die Hypothese gemacht, dass sie sich von der Entropie ohne Ladung lediglich durch eine lineare Function der Ladung unterscheidet. Nennen wir die Entropie eines nicht geladenen Systems von Körpern $S^{(0)}$ und die freien Ladungen der einzelnen Körper $e_1', e_2' \ldots$, so soll also sein

168) $$S = S^{(0)} + y_1 e_1' + y_2 e_2' + y_3 e_3' + \cdots$$

Diese Hypothese behandelt die Ladungen wie Substanzen, denn die Darstellung stimmt mit der für solche überein, die Ladungen stehen an Stelle von Massen. Ich glaube aber nicht, dass sie ausreicht. Sie würde beispielsweise für Nichtleiter, in deren Innerem Elektricität sich nicht befindet, $S = S^{(0)}$ ergeben, obwohl solche Substanzen, wenn sie sich unter dem Einflusse elektrischer Kräfte befinden, nicht dieselbe Entropie haben können, wie diesem Einflusse entzogen. Dazu kommt, dass es elektrische Erscheinungen giebt, es sind die der sogenannten Elektrostriction angehörenden, die im Abschnitt 91 behandelt werden, welche nicht von den Ladungen, sondern von den Quadraten der Ladungen abhängen. Es scheint mir deshalb richtiger, zu setzen

169) $$S = S^{(0)} + \Sigma y_{ke} e_k' + \Sigma \zeta_{ke} e_k'^2.$$

Wir werden aber später sehen, dass die Glieder $\zeta_{ke} e_k'^2$ eigentlich den Quadraten der elektrischen Kräfte proportional sind, so dass thatsächlich wäre

170) $$S = S^{(0)} + \Sigma y_{ke} e_k' + \Sigma \zeta_{ke} R_e^2.$$

Das Verhältniss der einzelnen Glieder zu einander wird später zu discutiren sein.

Magnete haben überhaupt keine Ladungen von Magnetismus. Die der Elektrostriction entsprechende Magnetostriction verlangt aber gleichfalls eine andere Entropie, als für unmagnetische Körper gilt. Ob diese hiernach lediglich durch

171) $$S = S^{(0)} + \Sigma \zeta_{km} R_m^2$$

darzustellen ist, oder ob noch andere, etwa von R_m abhängige Glieder hinzugefügt werden müssen, vermag ich nicht zu sagen. Die Einführung

der Kräfte R_e bezw. R_m in die Gleichungen sieht etwas äusserlich aus. sie ist aber nicht äusserlicher als die übliche des Druckes. In der That wissen wir ja auch (S. 209), dass die Quadrate dieser Kräfte gar keine andere Rolle spielen als die eines Druckes. Allgemein wird man möglicher Weise zu setzen haben

$$172) \qquad S = f(p, X_x + p_{xx}, Y_y + p_{yy}, Z_z + p_{zz}, X_y + p_{xy}, Y_z + p_{yz}, Z_x + p_{zx}, v, \vartheta),$$

woselbst die $X_x, \ldots p_{xx}, \ldots$ die bekannte Bedeutung haben. Aber damit ist natürlich nicht viel gewonnen.

Ich werde auf die Frage der elektrischen und magnetischen Entropie noch mehrmals zurückkommen und später auch Herrn Planck's Ansicht darüber darzulegen haben (S. 299, 328, 370 ff.).

d) Benennungen und Einheiten der elektrischen und magnetischen Grössen.

Zum Schluss dieses, allgemeinen Auseinandersetzungen gewidmeten Abschnittes habe ich noch einiges über die Benennungen und Einheiten der elektrischen und magnetischen Grössen zu sagen.

Elektrische und magnetische beschleunigende Kräfte und Arbeiten werden so gemessen, wie mechanische Kräfte und Arbeiten. Für die anderen Grössen haben sich vornehmlich zwei Systeme von Benennungen und Einheiten herausgebildet, je nachdem man die elektrischen und magnetischen Erscheinungen jede gesondert für sich betrachtet oder beide in ihrer Verbindung mit einander. Das erste System giebt die elektrostatischen und elektrodynamischen Benennungen und Einheiten, bezw. die magnetischen, das zweite die elektromagnetischen. In beiden Systemen wird alles auf Einheiten der Länge, Masse und Zeit bezogen, also in *cm*, *g*, *s* ausgedrückt.

1. Elektrostatisches und magnetisches System: Die elektrostatische Einheit der Elektricitätsmenge wird gewonnen aus dem bekannten Coulomb'schen Gesetz, indem man anordnet, dass zwei gleiche Elektricitätsmengen in der Einheit der Entfernung mit der Einheit der Kraft sich anziehen bezw. abstossen sollen. Demnach ist eine elektrostatische Elektricitätseinheit

$$173) \qquad [e]_e = 1\ (cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

Da elektrische Kräfte sehr intensiv sind, ist diese Einheit ziemlich geringfügig, schon ganz leichte Elektrisirungen bringen Tausende und Hunderttausende, stärkere Elektrisirungen Millionen und Hunderte von Millionen solcher Einheiten Elektricität hervor. Praktisch ist also diese Einheit zu klein.

Die elektrostatische Einheit der Stromstärke definirt durch die Elektricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines Stromfadens geht, ist

174) $$[u, v, w]_e = 1 \frac{cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1}}{s} = 1\,(cm^{1/2} g^{1/2} s^{-2}).$$

Sodann haben wir für die elektrostatischen Einheiten der Dichten

175) $$[\varrho_e]_e = [\varrho_e']_e = 1 \frac{cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1}}{cm^3} = 1\,(cm^{-3/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

176) $$[\sigma_e]_e = [\sigma_e']_e = 1 \frac{cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1}}{cm^2} = 1\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

Nennen wir die bewegende elektrische Kraft auf eine Elektricitätseinheit die elektrische Feldstärke — es ist die Grösse, deren Componenten wir mit X_e, Y_e, Z_e bezeichnet haben — und die ihr entsprechende elektrische Verschiebung die Feldpolarisirung, so haben wir für die elektrostatischen Einheiten dieser Feldstärke und der Feldpolarisirung zu Folge der Gleichungen 16) und 20) nach 156)

177) $$[X_e, Y_e, Z_e; R_e]_e = [f, g, h]_e = 1\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

Somit ferner für die elektrostatische Einheit der Dielektricitätsconstanten

178) $$[K]_e = 1\,(cm^0 g^0 s^0).$$

Die elektrostatische Einheit des elektrischen Potentials (bezogen auf Elektricitätseinheit) ist zu Folge 23) und 177)

179) $$[U_e] = 1\,(cm^{1/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

Vorausgreifend bemerke ich, dass dieser Einheit die elektromotorische Kraft von fast 300 Volt entspricht.

Als Capacität und Induction werden wir später (S. 943) Grössen definiren, welche mit Potentialen multiplicirt Elektricitätsmengen ergeben. Die elektrostatische Einheit der Capacität und Induction ist hiernach zu Folge 173) und 179)

180) $$[q]_e = 1 \frac{cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1}}{cm^{1/2} g^{1/2} s^{-1}} = 1\,(cm).$$

Diese Grössen sind also zahlenmässig proportional einer Länge. Praktisch ist ihre Einheit sehr klein. Die transatlantischen Telegraphenkabel haben eine Capacität von etwa 162 000 solcher Einheiten für je 1 km, also für je 1 cm 1,62 solcher Einheiten. Kugeln haben so viel Capacität, als ihr Radius Centimeter enthält, die Erde besässe danach 637 Millionen Einheiten Capacität. Wäre sie mit solcher Menge Elektricität geladen, so würde sie der obigen Definition zu Folge auf ihrer Oberfläche das Potential 1 aufweisen. Die Erde ist wirklich mit Elektricität geladen und zwar mit viel mehr als bloss den 637 Millionen Einheiten.

Die elektrostatische Einheit der potentiellen elektrischen Energie ist zu Folge Gleichung 5) und 177)

181) $[E_e]_e = 1\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1})\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1})\,cm^3 = 1\,(cm^2 g^1 s^{-2})$,

wie die jeder anderen Energie.

Die in der Zeiteinheit geleistete Arbeit, die Secundenleistung. hat zur Einheit

182) $$[E'_e]_e = 1\,(cm^2 g^1 s^{-3}).$$

Die elektrostatische Einheit der Leitungscoëfficienten ist wegen der Gleichungen 39), 174) und 177)

183) $$[l]_e = 1\,\frac{cm^{3/2} g^{1/2} s^{-2}}{cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}} = 1\,(cm^2 s^{-1}).$$

Entsprechend wird die elektrostatische Einheit der Widerstandscoëfficienten

184) $$[r]_e = 1\,(cm^{-2} s^1).$$

Bezeichnet man die Leitungscoëfficienten und Widerstandscoëfficienten auf Längeneinheit bezogen mit l', r', so wird

185) $$[r']_e = 1\,(cm^{-1} s),$$

186) $$[l']_e = 1\,(cm\, s^{-1}),$$

und diese Einheit ist ausserordentlich gross im Verhältniss zu der praktisch gebrauchten Einheit (Ohm), nämlich $825 . 10^9$ mal so gross.

Die entsprechenden magnetischen Grössen haben, da für die Wirkung zwischen den Magnetismen gleichfalls das Coulomb'sche Gesetz gilt, die gleichen Benennungen und Einheiten, es entsprechen sich das elektrostatische System und das magnetische vollkommen. Also hat man

187) $$[m]_m = 1\,(cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1}),$$

188) $$[\alpha, \beta, \gamma]_m = 1\,(cm^{3/2} g^{1/2} s^{-2}),$$

189) $$[\varrho_m]_m = [\varrho']_m = 1\,(cm^{-3/2} g^{1/2} s^{-1}),$$

190) $$[\sigma_m]_m = [\sigma'_m]_m = 1\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}),$$

191_1) $$[X_m, Y_m, Z_m; R_m]_m = [a, b, c]_m = 1\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}),$$

191_2) $$[\text{magnetisirende Kraft}] = 1\,(cm^{1/2} g^{1/2} s^{-1}],$$

192) $$[\mu]_m = 1\,(cm^0 g^0 s^0),$$

193) $$[U_m]_m = 1\,(cm^{1/2} g^{1/2} s^{-1}),$$

194) $$[E_m]_m = 1\,(cm^2 g\, s^{-2}).$$

In der Lehre vom Magnetismus spielt noch das magnetische Moment eine Hauptrolle, welches nach seinen Benennungen eine Magnetismusmenge multiplicirt mit einer Länge ist. Nennen wir dieses Moment M, so wäre hiernach

195) $$[M]_m = 1\,(cm^{3/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

Das Moment, bezogen auf die Volumeneinheit, nennt man den specifischen Magnetismus, heisst dieser M_s, so wäre hiernach

196) $$[M_s]_m = 1\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

Die Körper können nur bis zu einem gewissen Grade magnetisirt werden, nach v. Waltenhofen soll der grösste Werth des specifischen Magnetismus für einen Magnetstab 1563 solche Einheiten betragen. Durch den specifischen Magnetismus misst man auch die Zahl magnetischer Kraftlinien, die von einem Pol ausgeht, nach der Formel $4\pi M_s$. Die grösste Zahl wäre hiernach gegen 20800.

Das Product aus dem magnetischen Moment und der magnetischen Feldstärke misst das magnetische Drehungsmoment D, also ist nach Gleichung 191) und 195)

197) $$[D]_m = 1\,(cm^{5/2} g^{1/2} s^{-1})\,(cm^{-1/2} g^{1/2} s^{-1}) = 1\,(cm^2 g s^{-2})$$

und das bedeutet auch mechanisch ein Drehungsmoment.

2. Das reine elektrodynamische System hat gegenwärtig gar keine Bedeutung und kann übergangen werden, im sogenannten praktischen System, das zuletzt noch angegeben wird, wirkt es bei den Definitionen mit.

3. Im elektromagnetischen System behalten zunächst die magnetischen Grössen die aus dem magnetischen System ermittelten Benennungen und Einheiten, Formel 187) bis 197), und berechnet man die elektrischen durch die bekannte Wirkung der Ströme auf Magnete. Diese Wirkung ist erfahrungsmässig für einen Strom von der Intensität i, der eine Kreisfläche vom Inhalt f umfliesst, proportional der eines bestimmt orientirten Magnets vom Moment if. Definiren wir hieraus die Stromstärke, indem wir statt proportional gleich sagen, so bekommt sie die Benennung eines magnetischen Moments dividirt durch eine Fläche. Hiernach ist

198) $$[u, v, w]_{em} = 1\,\frac{cm^{5/2} g^{1/2} s^{-1}}{cm^2} = 1\,(cm^{1/2} g^{1/2} s^{-1}).$$

Das ist die elektromagnetische Stromeinheit.

Die elektromagnetische Elektricitätseinheit wird hiernach

199) $$[e]_{em} = 1\,(cm^{1/2} g^{1/2}),$$

und es folgen sofort weiter

200) $$[\varrho_e]_{em} = [\varrho'_e]_{em} = 1\,(cm^{-5/2} g^{1/2}),$$

201) $$[\sigma_e]_{em} = [\sigma'_e]_{em} = 1\,(cm^{-3/2} g^{1/2}),$$

202) $$[f, g, h]_{em} = 1\,(cm^{-3/2} g^{1/2}).$$

Bis hierher erfolgt die Ableitung in ganz der gleichen Weise wie bei dem elektrostatischen System. Für die weiteren Grössen aber wird von einer zweiten Erfahrung ausgegangen, bei der sie von Wichtigkeit sind, von der der elektromagnetischen Induction. Wenn nämlich ein gerades Stück l eines Leiters senkrecht zu seiner eigenen Richtung und senkrecht zu den Kraftlinien eines Magnetfeldes mit der Geschwindigkeit a bewegt wird, so entsteht in ihm zwischen seinen Enden eine Potentialdifferenz (elektromotorische Kraft), welche proportional ist der

magnetischen Feldstärke, der Leiterlänge und der Geschwindigkeit. Sagen wir also statt proportional gleich, so wäre hiernach gemäss 191)

203) $[U_e]_{em} = 1\,(cm^{-\frac{1}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-1})\,(cm)\,(cm\,s^{-1}) = 1\,(cm^{\frac{3}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-2})$.

So gemessen ist die Einheit praktisch ausserordentlich gering.

Daraus ergiebt sich dann weiter

204) $[X_e,\ Y_e,\ Z_e;\ R_e]_{em} = 1\,(cm^{\frac{3}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-2})\,(cm^{-1}) = 1\,(cm^{\frac{1}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-2})$,

und nach 202) und 203)

205) $$[K]_{em} = 1\,(cm^{-2}\,s^2).$$

Sodann

206) $$[q]_{em} = 1\,\frac{cm^{\frac{1}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}}{cm^{\frac{3}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-1}} = 1\,(cm^{-1}\,s^2).$$

Für Leitung und Widerstand haben wir

207) $$[l]_{em} = 1\,\frac{cm^{\frac{1}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-1}}{cm^{\frac{1}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-2}} = 1\,(s),$$

208) $$[r]_{em} = 1\,\frac{cm^{\frac{1}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-2}}{cm^{\frac{1}{2}}\,g^{\frac{1}{2}}\,s^{-1}} = 1\,(s^{-1}),$$

209) $$[l']_{em} = 1\,(cm^{-1}\,s),$$

210) $$[r']_{em} = 1\,(cm^1\,s^{-1}).$$

Das bei Einführung des elektromagnetischen Systems benutzte erste Erfahrungsergebnis könnte man umgekehrt anwenden, nicht um die Einheit der Stromstärke aus magnetischen Einheiten abzuleiten, sondern die magnetischen Einheiten aus der Stromstärke, indem man letztere nach der elektrostatischen Benennung misst. Alsdann erhielte man ein elektrostatisches System der magnetischen Einheiten, das aber nur theoretisches Interesse hat.

Man bedient sich gegenwärtig wesentlich des elektromagnetischen Systems.

Wir sahen, dass die Einheiten praktisch bald zu gross, bald zu klein sind. Man hat sich deshalb auf ein aus ihnen abgeleitetes praktisches System geeinigt.

Die elektrostatische Stromeinheit ist viel zu klein, die elektromagnetische etwas zu gross für die Praxis. $^1/_{10}$ der letzteren nimmt man als praktische Einheit und nennt sie ein Ampère. Für schwache Ströme benutzt man auch den tausendsten Theil als Einheit unter dem Namen Milliampère.

Die Menge Elektricität, welche ein Ampère in der Secunde durch eine Querschnittseinheit befördert, heisst ein Coulomb oder eine Ampèresecunde. Doch misst man in Grossbetrieben nach Ampèrestunden, die also 3600 mal so grosse Mengen als Einheit ansetzen.

Die elektrostatische Potentialeinheit ist, namentlich für grössere Betriebe, keine unpassende. Als praktische elektromagnetische Potential-

einheit nimmt man, da die theoretische solche Einheit, wie schon bemerkt, gar zu gering ist, das hundertmillionenfache dieser, und nennt sie ein Volt.

Noch weniger brauchbar ist die elektromagnetische Widerstandseinheit als viel zu klein, die elektrostatische wieder ist ausserordentlich viel zu gross. Man nimmt das Tausendmillionenfache der ersteren als praktische Einheit und nennt diese ein Ohm. Da Widerstände in sehr weiten Grenzen praktisch gebraucht werden, hat man noch für den millionten Theil des Ohm (das ist das Tausendfache der theoretischen elektromagnetischen Widerstandseinheit) den Namen Mikrohm und für das Millionenfache des Ohm (das ist etwa ein Milliontel der theoretischen elektrostatischen Widerstandseinheit) die Bezeichnung Megohm eingeführt.

Die Capacitätseinheit in elektrostatischen Einheiten war, wie bemerkt, zu klein, die in elektromagnetischen Einheiten wiederum ist viel zu gross. Praktisch nimmt man ein Tausendmilliontel der letzteren als Einheit und nennt sie Farad. Selbst diese ist für manche Zwecke noch viel zu gross, man hat deshalb auch ihren millionten Theil noch mit einem Namen als Mikrofarad begabt.

Stellen wir diese praktischen Einheiten und ihre absoluten Werthe im elektromagnetischen System zusammen, so haben wir:

Praktische Einheit	Absoluter Werth
Ampère	$10^{-1}\,(cm^{1/2}\,g^{1/2}\,s^{-1})$
Milliampère	$10^{-4}\,(cm^{1/2}\,g^{1/2}\,s^{-1})$
Coulomb, Ampèresecunde	$10^{-1}\,(cm^{1/2}\,g^{1/2})$
Ampèrestunde	$360\,(cm^{1/2}\,g^{1/2})$
Volt	$10^{8}\,(cm^{3/2}\,g^{1/2}\,s^{-2})$
Ohm [1])	$10^{9}\,(cm\,s^{-1})$
Megohm	$10^{15}\,(cm\,s^{-1})$
Mikrohm	$10^{3}\,(cm\,s^{-1})$
Farad	$10^{-9}\,(cm^{-1}\,s^{2})$
Mikrofarad	$10^{-15}\,(cm^{-1}\,s^{2})$

Ampère-Windung $\left(\frac{4\pi}{10} \times \text{magnetisirende Kraft}\right) = \frac{4\pi}{10}\ (cm^{1/2}\,g^{1/2}\,s^{-1})$,

Henry (Coëfficient der elektromagnetischen Induction) $= 10^{9}\,(cm^{1}\,g^{0}\,s^{0})$.

Die Gleichungen 173) und 199) geben für das Verhältniss der elektromagnetischen Elektricitätseinheit zu der elektrostatischen

$$\frac{[e]_{em}}{[e]_{e}} = (cm^{-1}\,s).$$

Nennt man die Geschwindigkeitsgrösse $(cm\,s^{-1}) = v$, so besagt

[1]) Die Siemenseinheit ist bekanntlich 0,9807 Ohm; die British Association-Einheit (B. A. U.) 0,98665 Ohm.

diese Beziehung, dass eine und dieselbe Elektricitätsmenge elektrostatisch gemessen v mal mehr Einheiten enthält als elektromagnetisch gemessen. Diese Geschwindigkeitsgrösse v kehrt in allen Verhältnissen zwischen den betreffenden Grössen in den beiden Systemen immer wieder. Es ist bekannt, dass sie ungefähr zu 300000 km, also zu $3 . 10^{10}$ cm in der Secunde ermittelt ist und sehr genau mit der Lichtgeschwindigkeit im Aether übereinstimmt. Das nur nebenbei. Man kann sie aber benutzen, um die beiden Systeme mit einander zu vergleichen, was ganz gut ist, da bei Zahlenangaben nicht selten von beiden Systemen Gebrauch gemacht ist. Demnach haben wir

Elektricitätsmenge . . .	$1\,[e]_{em} = 3 . 10^{10}\,[e]_e$
Stromstärke	$1\,[i]_{em} = 3 . 10^{10}\,[i]_e$
Capacität	$1\,[q]_{em} = 9 . 10^{20}\,[q]_e$
Potential	$1\,[U'_e]_{em} = \frac{1}{3}\,10^{-10}\,[U'_e]_e$
Widerstand	$1\,[r']_{em} = \frac{1}{9}\,10^{-20}\,[r']_e$
Coulomb	$= 3 . 10^9\,[e]_e$
Ampère	$= 3 . 10^9\,[i]_e$
Farad	$= \frac{1}{9}\,10^{-11}\,[q]_e$
Mikrofarad	$= \frac{1}{9}\,10^{-5}\,[q]_e$
Volt	$= \frac{1}{300}\,[U'_e]_e$
Ohm	$= \frac{1}{9}\,10^{-11}\,[r']_e$
Megohm	$= \frac{1}{9}\,10^{-5}\,[r']_e$
Mikrohm	$= \frac{1}{9}\,10^{-17}\,[r']_e$

Bekanntlich ist ein Ohm der Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 qmm Querschnitt und 1,063 m Länge bei 0°.

Ferner hat ein Daniellelement etwa 1 Volt elektromotorische Kraft, die Accumulatoren zeigen etwa 2 Volt.

Ein Strom von 1 Ampère Stärke scheidet elektrolytisch in der Secunde 0,0011181 g Silber aus, also mehr als 1 mg. Um diese Ausscheidung zu bewirken, bedarf es also des Durchganges von 1 Coulomb Elektricität, d. h. von Dreitausendmillionen elektrostatischen Elektricitätseinheiten.

Diese Angaben dienen dazu, um eine praktische Vorstellung von den Einheiten zu geben.

Auf das letztere werden wir sehr bald zurückzukommen haben.

Hinsichtlich der Arbeit ist zu bemerken, dass als praktische Einheit für sie das Watt dient, welches 10^7 absolute Arbeitseinheiten enthält und 0,00136 Pferdekräften (1 Pferdekraft = PS = 736 Watt) gleich ist. Vielfache sind Hektowatt und Kilowatt gleich dem 100- bezw. 1000fachen eines Watt. Auf Zeit bezogen spricht man von Secundenwatt, Minutenwatt, Stundenwatt u. s. f. Das Secundenwatt wird von einigen auch als Joule bezeichnet. Bei elektrischen Messungen entspricht ein Watt der Energie, die ein Strom von 1 Volt elektromotorischer Kraft entwickelt, wenn die mitgeführte Elektricitätsmenge 1 Coulomb beträgt. Hiernach haben wir noch

$$\begin{aligned} 1\text{ Volt} \times 1\text{ Coulomb} &= 1\text{ Watt} = 10^7\,(cm^2\,g\,s^{-2}) = 0{,}2381\text{ Calorien},\\ 1\text{ Hektowatt} &= 10^9\,(cm^2\,g\,s^{-2}) = 23{,}81\quad\text{„}\\ 1\text{ Kilowatt} &= 10^{10}\,(cm^2\,g\,s^{-2}) = 238{,}1\quad\text{„}\\ 1\text{ Secundenwatt} &= 1\text{ Joule} = 10^7\,(cm^2\,g\,s^{-2}). \end{aligned}$$

Ich habe diesen Unterabschnitt nur aus praktischen Gründen eingeschaltet. Die Theorie dieser Einheiten hat bekanntlich zu sehr vielen Auseinandersetzungen Anlass gegeben, an denen namentlich auch Clausius und Helmholtz sich betheiligt haben. Hierüber ist auf die Literatur zu verweisen.

Wir haben nun die einzelnen Energien in thermodynamischer Beziehung zu untersuchen, und das soll nach den verschiedenen Erscheinungen, welche Elektrizität und Magnetismus bieten, geschehen.

89. Energie elektrischer Ladungen und Entladungen.

Im Falle statischer Ladungen besitzen die Kräfte ein Potential und wir haben, wenn es sich allein um Elektricität handelt, für die Energie in einem Raume V, innerhalb dessen die Elektricität mit der Dichte ϱ_e' vertheilt ist und auf dessen Oberfläche O die Vertheilung mit der Dichte σ_e' erfolgt ist, nach Gleichung 15_2) des voraufgehenden Abschnittes

$$1)\qquad E_e = \frac{1}{2}\,\varepsilon_e \iint U_e\,\sigma_e'\,dO + \frac{1}{2}\,\varepsilon_e \iiint U_e\,\varrho_e'\,dV.$$

Der erste Theil ist das Potential der Flächenladung des Raumes, der zweite das der Raumladung. Denken wir uns, dass, während das Potential aller Kräfte, die an den einzelnen Stellen von V und O wirken und die Vertheilung dieses Potentials constant erhalten wird, σ_e' allmählich ansteigt von 0 bis zu diesem Werth, und ϱ_e' ebenso von 0 bis ϱ_e', so stellt E_e die Zunahme der Energie von 0 ab bis zum Werthe E_e dar. Also ist in der That E_e die schliessliche Energie beider Ladungen. Und diese Grösse setzt den Arbeitswerth dieser Ladungen fest. Umgekehrt ist sie diejenige Arbeit, die gegen die äusseren Kräfte geleistet sein muss, um bei Constanthaltung des Potentials dieser Kräfte den Raum bis zur Dichte ϱ_e', die Oberfläche bis zur Dichte σ_e' zu laden.

Ebenso ist E_e die Energiezunahme, wenn bei constant gehaltener Ladung und Vertheilung der Ladung das Potential U_e von 0 bis zu dem ihm an jeder Stelle zukommenden Werth U_e ansteigt. Den Factor ε_e können wir so wählen, dass die Einheiten absolute sind oder auch Wärmeeinheiten, so dass der Arbeitswerth beliebig als mechanisches Arbeitsäquivalent oder als Wärmeäquivalent auftritt.

Da an denjenigen Stellen, wo keine Ladungen bestehen, σ'_e und ϱ'_e gleich Null sind, so haben wir überhaupt für die Energie beliebiger Ladungen

$$2) \qquad E_e = \frac{1}{2}\Sigma_1 \iint U_e \sigma'_e \, d\,O + \frac{1}{2}\Sigma_2 \iiint U_e \varrho'_e \, d\,V.$$

Die Summen sind zu nehmen über alle Flächenladungen und über alle Raumladungen, wobei die Flächen durchaus nicht Oberflächen der geladenen Räume zu sein brauchen, sondern einige von diesen oder beliebige andere. Schliessen wir jetzt alle geladenen Räume und Flächen durch eine einzige Fläche ein, die wir $\overline{O}$ nennen wollen, und bezeichnen den so entstehenden, alle Räume V umfassenden Raum mit $\overline{V}$, so ist, da ϱ'_e nur in den Räumen V einen von Null verschiedenen Werth hat, dagegen in allen anderen Theilen von $\overline{V}$ gleich Null ist:

$$\frac{1}{2}\Sigma_2 \iiint U_e \varrho'_e \, d\,V = \frac{1}{2} \iiint U_e \varrho'_e \, d\,\overline{V},$$

das letzte Integral genommen über den ganzen Raum $\overline{V}$, und dieser Raum $\overline{V}$ ist nur an die Bedingung geknüpft, dass er keine der zu betrachtenden Ladungen ausschliesst und keine nicht zu betrachtende Ladung einschliesst; im Uebrigen kann er ganz beliebig gestaltet sein. Also darf auch $\overline{V}$ den ganzen unendlichen Raum darstellen mit Ausschluss derjenigen Räume, welche etwa Ladungen enthalten, die wir nicht in die Rechnung einbeziehen wollen. Nennen wir diese letzteren Räume insgesammt $\overline{V}'$, so wäre also die Raumenergie, die wir mit $E_e^{(2)}$ bezeichnen wollen,

$$3) \qquad E_e^{(2)} = \frac{1}{2}\varepsilon_e \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} U_e \varrho'_e \, dx\,dy\,dz - \frac{1}{2}\varepsilon_e \iiint U_e \varrho'_e \, d\,\overline{V}'.$$

Sind gar keine auszuschliessenden Ladungen vorhanden, so bleibt

$$4) \qquad E_e^{(2)} = \frac{1}{2}\varepsilon_e \int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} U_e \varrho'_e \, dx\,dy\,dz,$$

als wäre der ganze unendliche Raum geladen.

Auch für die Energie der Flächenladungen, die wir mit $E_e^{(1)}$ bezeichnen, könnten wir den Ausdruck durch ein einziges Integral ersetzen. Wir brauchen nur von Fläche zu Fläche eine im Uebrigen ganz beliebig geformte Fläche zu ziehen, wodurch wir alle Flächen mit

einander verbänden. Da die verbindenden Flächen keine Ladungen haben, ist für sie σ_e' gleich Null und wir ändern nichts, wenn wir sie in die Integration einbeziehen. Nennen wir nun die ganze aus den verbundenen geladenen Flächen und den verbindenden ungeladenen bestehende Fläche $\overline{O}$, so wäre entsprechend

5) $$E_e^{(1)} = \frac{1}{2}\,\varepsilon_e \iint U_e\,\sigma_e'\,d\,\overline{O}.$$

Obwohl die verbindenden Flächen, ausser dass sie mit keiner sonst noch etwa vorhandenen geladenen Fläche irgendwo zusammenfallen dürfen, im Uebrigen ganz beliebig gestaltet sein können, ist die Fläche $\overline{O}$ doch nicht ganz willkürlich, da auch die bestimmt gestalteten geladenen Flächen Stücke von ihr sind.

Treten in den Ladungen irgend welche Aenderungen ein und bewirken diese Aenderungen irgend welche innere und äussere Arbeiten ($d\,\overline{U}$ und $d\,W$) und Wärmeentwickelungen ($d\,\overline{Q} = -\,d\,Q$), so haben wir nach dem Princip der Erhaltung der Energie, indem wir den Factor ε_e benutzen, um alles auf mechanisches Maass zu beziehen:

$6_1)$ $$d\,\overline{U} + d\,W + J\,d\,\overline{Q} = -\,d\,E_e = -\,\tfrac{1}{2}\,\varepsilon_e\left[d\left(\Sigma_1 \iint U_e\,\sigma_e'\,d\,O\right) + d\left(\Sigma_2 \iiint U_e\,\varrho_e'\,d\,V\right)\right],$$

oder

$6_2)$ $$J\,d\,Q = d\,\overline{U} + d\,W + d\,E_e.$$

Die Aenderungen im elektrischen Felde können mannigfacher Art sein, indem sich die geladenen Räume oder Flächen ändern, zunehmen oder abnehmen oder ihre Gestalt variiren, indem das Potential oder seine Vertheilung oder beides variirt, indem die Ladungen wachsen oder abnehmen, indem die Vertheilung der Elektricität sich ändert u. s. f.

Die Arbeiten wieder können in und an den Körpern geleistet sein, welche die Ladungen enthalten, oder auch an irgend welchen Körpern ausserhalb der Ladungen. Ebenso kann die Wärme beliebig an irgend einer Stelle in den Körpern oder ausserhalb ihrer entwickelt sein.

Da wir es nur mit den Elektricitäten zu thun haben, ist, soweit diese in Betracht kommen, ein anderer Satz als der obige nicht vorhanden.

Wir betrachten nun einige besondere Fälle.

Es soll von Wärmevorgängen abgesehen werden, ebenso von äusseren Arbeiten. Dann besteht Gleichgewicht, wenn

7) $$\delta\,\overline{U} = -\,\frac{1}{2}\,\varepsilon_e\,\delta\,\Sigma_1 \iint U_e\,\sigma_e'\,d\,O - \frac{1}{2}\,\varepsilon_e\,\delta\,\Sigma_2 \iiint U_e\,\varrho_e'\,d\,V$$

ist. Die den elektrischen Aenderungen widerstrebenden inneren Kräfte der Substanzen können wir durch entsprechende Flächen- und Raumintegrale darstellen. Die Gleichung muss dann für jede Fläche für sich und ebenso für jeden Raum erfüllt sein. Vermögen auch die

Flächen und Räume selbst Aenderungen nicht zu erfahren, so müssen die Gleichungen für jedes Flächenelement und für jedes Raumelement bestehen. Nennen wir die Arbeit der Substanzkräfte an einem Flächenelement δU_O und die an einem Raumelement δU_V, so wäre also

8) $$\delta U_O = -\tfrac{1}{2}\varepsilon_e \delta (U_e \sigma_e'), \quad \delta U_V = -\tfrac{1}{2}\varepsilon_e \delta (U_e \varrho_e').$$

Die der Arbeit U_O entsprechenden Substanzkräfte in Richtung einer Normale zu dO bezeichne ich mit N_O und in Richtung zweier zu einander senkrechten Tangenten in dO mit X_O, Y_O, Wegstrecken in den drei Richtungen mit δn und δx_O, δy_O, so müssen wir haben

9) $$-N_O = \frac{1}{2}\varepsilon_e \frac{\partial (U_e \sigma_e')}{\partial n},$$

10) $$-X_O \delta x_O - Y_O \delta y_O = \frac{1}{2}\varepsilon_e \frac{\partial (U_e \sigma_e')}{\partial x}\delta x_O + \frac{1}{2}\varepsilon_e \frac{\partial (U_e \sigma_e')}{\partial y}\delta y_O.$$

Sind die Kräfte (der Substanz und der Elektricität) nach der einen Richtung der Normale andere als nach der anderen und stehen mit einander in gar keiner Verbindung, so giebt die erste Gleichung zwei Beziehungen

11) $$-N_{Oi} = \frac{1}{2}\varepsilon_e \frac{\partial (U_e \sigma_e')}{\partial n_i}, \qquad N_{Oa} = \frac{1}{2}\varepsilon_e \frac{\partial (U_e \sigma_e')}{\partial n_a},$$

eine für die eine Seite der Fläche, die zweite für die andere. Die Gleichung 10) ihrerseits führt zu den Formeln

12) $$X_O = -\frac{1}{2}\varepsilon_e \frac{\partial (U_e \sigma_e')}{\partial x}, \qquad Y_O = -\frac{1}{2}\varepsilon_e \frac{\partial (U_e \sigma_e')}{\partial y}.$$

Da es sich bei diesen Gleichungen um eine Flächenladung handelt, kann σ' in Richtung der Normale nicht variiren, somit geben die Gleichungen unter 11), indem mit N_i, N_a die elektrischen Kräfte nach beiden Seiten der Normale bezeichnet werden,

13) $$N_{Oi} = \tfrac{1}{2}\varepsilon_e N_i \sigma_e', \quad N_{Oa} = \tfrac{1}{2}\varepsilon_e N_a \sigma_e'.$$

Die senkrecht zur Fläche elektrische Aenderungen verhindernden Substanzkräfte müssen also mindestens gleich sein den entsprechenden elektrischen Kräften, multiplicirt mit der elektrischen Flächendichte, beide Gleichungen addirt geben

14) $$N_{Oi} + N_{Oa} = \frac{\varepsilon_e}{2}(N_i + N_a)\sigma_e',$$

also, bei isotropen Körpern, nach Gleichung 36) des voraufgehenden Abschnittes:

15) $$N_{Oi} + N_{Oa} = \frac{4\pi}{K}\frac{\varepsilon_e^2}{2}\sigma_e'^2 = \frac{K}{8\pi}(N_i + N_a)^2.$$

Die ganze auf der Normale zur Erhaltung des Gleichgewichts daselbst mindestens thätige Kraft ist also proportional dem Quadrate der elektrischen Dichte oder dem Quadrate der daselbst thätigen elektrischen Kraft. Reichen die Substanzkräfte nicht aus, so tritt eine Störung der

elektrischen Vertheilung nach der einen oder anderen Richtung ein. Für eine gegebene Fläche in gegebener Umgebung sind N_{Oi} und N_{Oa} als Constanten anzusehen, dagegen hängen σ'_e und die N von den Ladungen ab, sie sind ferner abhängig von der Form der Fläche an der betreffenden Stelle, was aber nicht hierher gehört.

Die Gleichungen unter 12) führen zu ganz entsprechenden Beziehungen.

Was die Gleichgewichtsbedingungen im Innern eines Körpers anbetrifft, so geben sie selbstverständlich die Beziehungen

$$16) \quad -X_V = \frac{\varepsilon_e}{2}\frac{\partial(U_e\varrho'_e)}{\partial x}, \quad -Y_V = \frac{\varepsilon_e}{2}\frac{\partial(U_e\varrho'_e)}{\partial y}, \quad -Z_V = \frac{\varepsilon_e}{2}\frac{\partial(U_e\varrho'_e)}{\partial z}.$$

Es handle sich um einen vollkommenen homogenen Leiter, ein solcher Körper besitzt keine Substanzkräfte, welche den elektrischen Veränderungen entgegenwirken. Die Fläche des Leiters grenze rings an einen Isolator (z. B. Luft), der gerade starke solche Kräfte ausübt, dann haben wir

$$17) \quad N_{Oi} = 0; \quad X_V = Y_V = Z_V = 0,$$

und da σ'_e und ϱ'_e von den Differentialquotienten der elektrischen Kraftcomponenten abhängen, folgt sofort, dass überall innerhalb des Leiters sein muss

$$18) \quad X_e = Y_e = Z_e = 0.$$

Auf dem Leiter muss, wenn T_e die elektrische Kraft in Richtung der Fläche bezeichnet,

$$19) \quad T_e = 0$$

sein. Das sind bekannte Gleichungen, welche auch besagen, dass im elektrischen Gleichgewicht das Potential innerhalb solcher und auf solchen Körpern constant ist, überall einen und denselben Werth hat, während es nach Aussen von dem Körper fort variiren kann. Es folgt aber weiter, dass auch die entsprechenden Verschiebungscomponenten Null sind, also ist auch zu Folge Gleichung 16) des voraufgehenden Abschnittes $\varrho'_e = 0$, d. h. innerhalb eines Leiters kann sich im elektrischen Gleichgewicht Elektricität nicht befinden, alle Elektricität ist auf der Oberfläche. Bringt man in die Substanz eines Leiters Elektricität, so geht diese sofort zur Oberfläche und ordnet sich dort so, dass das Potential aller auf sie wirkenden elektrischen Kräfte an allen Stellen einen und denselben Werth hat, die Oberfläche leitender Körper ist im elektrischen Gleichgewicht Niveaufläche der elektrischen Kräfte, Linien senkrecht zu ihr nach Aussen gezogen sind Kraftlinien. Nach Innen gehen keine Kraftlinien, da nach Innen keine Kräfte wirken. Wegen der Beziehung $\varrho'_e = 0$ hat man

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial h}{\partial y} + \frac{\partial g}{\partial z} = 0,$$

und bei Existenz eines Potentials

$$\Delta U_e = 0.$$

Für diesen Fall ist die elektrische Energie

$$20) \qquad E_e = \frac{\varepsilon_e}{2} \Sigma_1 U_e \iint \sigma_e' d O + \frac{\varepsilon_e}{2} \Sigma_2 U_e \iiint \varrho_e' d V,$$

also weil $\varrho_e' = 0$ ist

$$21) \qquad E_e = \frac{1}{2} \varepsilon_e \Sigma U_e \iint \sigma_e' d O.$$

Wir können aus dieser Formel verschiedene Darstellungen für die Energie gewinnen. Da innerhalb jedes Leiters eine elektrische Kraft nicht vorhanden ist, giebt es daselbst auch keine dielektrische Polarisation, mithin ist nach Gleichung 31 a) des voraufgehenden Abschnittes

$$22_1) \qquad E_e = \frac{1}{2} \Sigma U_e \iint D^{(n_a)} d O,$$

und für isotrope Medien

$$22_2) \qquad E_e = \frac{K}{8\pi} \Sigma U_e \iint N_a d O.$$

$N_a d O$ ist die Kraft, die vom Flächenelement $d O$ ausgeht, nennen wir die Kraft, die durchschnittlich von einer Flächeneinheit ausgeht. $\overline{N}_a$, so dass ist

$$23) \qquad \overline{N}_a = \frac{1}{O} \iint N_a d O,$$

so wird

$$22_3) \qquad E_e = \frac{K}{8\pi} \Sigma (U_e \overline{N}_a O),$$

also wenn wir die Werthe für die verschiedenen Leiter durch Indices (1), (2), (3) . . . unterscheiden:

$$22_4) \quad E_e = \frac{K}{8\pi} (U_e^{(1)} \overline{N}_a^{(1)} O^{(1)} + U_e^{(2)} \overline{N}_a^{(2)} O^{(2)} + U_e^{(3)} \overline{N}_a^{(3)} O^{(3)} + \cdots)$$

proportional der Summe der Producte aus den Potentialen, den durchschnittlichen Kräften und den Flächen, von denen die Kräfte ausgehen. oder auch gleich der Summe der Producte der Potentiale und der ganzen Kräfte, welche von den Leitern ausgehen. Nennen wir diese ganzen Kräfte allgemein $\mathfrak{N}$, und die ganze Polarisation $\mathfrak{D}$, setzen also

$$24) \qquad \mathfrak{N} = \overline{N}_a O, \quad \mathfrak{D} = \overline{D}^{(n_a)} O,$$

so wäre auch allgemein

$$22_5) \qquad E_e = \frac{1}{2} (U_e^{(1)} \mathfrak{D}^{(1)} + U_e^{(2)} \mathfrak{D}^{(2)} + U_e^{(3)} \mathfrak{D}^{(3)} + \cdots),$$

und für isotrope Körper

$$22_6) \qquad E_e = \frac{K}{8\pi} (U_e^{(1)} \mathfrak{N}^{(1)} + U_e^{(2)} \mathfrak{N}^{(2)} + U_e^{(3)} \mathfrak{N}^{(3)} + \cdots).$$

Andererseits haben wir auch

25) $$\iint \sigma'_e \, d\,O = e',$$

falls e' die freie Elektricitätsmenge eines Leiters, seine Ladung bedeutet, somit

$22_7)$ $$E_e = \frac{1}{2}\,\varepsilon_e \,\Sigma\, U_e^{(x)} e'_x = \frac{1}{2}\,\varepsilon_e (U_e^{(1)} e'_1 + U_e^{(2)} e'_2 + U_e^{(3)} e'_3 + \cdots).$$

Aus $22_5)$, $22_6)$, $22_7)$ folgt dann noch für irgend einen Leiter

26) $$\varepsilon_e e' = \mathfrak{D} = \frac{K}{4\pi}\,\mathfrak{N},$$

ganz analog den Beziehungen für die Flächendichte.

Alle diese Ausdrücke für E_e geben also den Energievorrath geladener Leiter. Aus der obigen Gleichung folgen durch partielle Integration die Beziehungen

27) $$\frac{2}{\varepsilon_e}\,\frac{\partial E_e}{\partial U_e^{(x)}} = e'_x, \qquad \frac{2}{\varepsilon_e}\,\frac{\partial E_e}{\partial e'_x} = U_e^{(x)},$$

wodurch die Potentiale und die Elektricitätsmengen für jeden Leiter bestimmt sein würden.

Wenn man zur Ladung eines Körpers eine ihr nach Vertheilung und Grösse ganz gleiche Ladung hinzufügt, muss sich selbstverständlich die Wirkung verdoppeln, thut man noch eine solche Ladung hinzu, so muss sich die Wirkung verdreifachen u. s. f. Daraus folgt, dass die Wirkung einer Ladung dieser Ladung selbst proportional sein muss, also auch das Potential. Nun setzt sich das Potential an jeder Stelle zusammen aus den Potentialen der Kraftwirkungen aller einzelnen Ladungen, wir müssen also haben:

28)
$$\begin{cases} U_e^{(1)} = p_{11} e'_1 + p_{12} e'_2 + p_{13} e'_3 + \cdots, \\ U_e^{(2)} = p_{21} e'_1 + p_{22} e'_2 + p_{23} e'_3 + \cdots, \\ U_e^{(3)} = p_{31} e'_1 + p_{32} e'_2 + p_{33} e'_3 + \cdots, \end{cases}$$
u. s. f.

Die p heissen Potentialcoëfficienten, und zwar sind p_{11}, p_{22}, p_{33}, ... die Selbstpotentiale oder die Potentialcoëfficienten der Ladungen auf sich selbst, p_{12}, p_{21}, p_{13}, p_{31}, p_{23}, p_{32}, ... die Potentialcoëfficienten zweier der Ladungen auf einander. Es hängen diese Coëfficienten ab von der Gestalt der Körper und von ihrer gegenseitigen Lage.

Umgekehrt müssen wir nach Auflösung der obigen linearen Gleichungen haben:

29)
$$\begin{cases} e'_1 = q_{11} U_e^{(1)} + q_{12} U_e^{(2)} + q_{13} U_e^{(3)} + \cdots, \\ e'_2 = q_{21} U_e^{(1)} + q_{22} U_e^{(2)} + q_{23} U_e^{(3)} + \cdots, \\ e'_3 = q_{31} U_e^{(1)} + q_{32} U_e^{(2)} + q_{33} U_e^{(3)} + \cdots, \end{cases}$$
u. s. f.

Die Coëfficienten q heissen **Inductions(Influenz)coëfficienten**, insbesondere nennt man die mit gleichen Indices $q_{11}, q_{22}, q_{33}, \ldots$ die **Capacitäten** der betreffenden Körper. Es ist beispielsweise q_{11} diejenige Elektricitätsmenge, die der Körper 1 aufnehmen kann, während auf ihm in allen Punkten das Potential 1 herrscht, auf allen anderen ihn beeinflussenden Körpern Null ist. Die q mit ungleichen Indices heissen **gegenseitige Inductionscoëfficienten.**

Die Gleichungen 28) und 29) ergeben allgemein:

$$30) \qquad \frac{\partial U_e^{(\varkappa)}}{\partial e_i'} = p_{\varkappa i}, \qquad \frac{\partial e'^{(\varkappa)}}{\partial U_e^{(i)}} = q_{\varkappa i}.$$

Setzt man für $U_e^{(\varkappa)}$, $e'^{(\varkappa)}$ die Darstellungen nach den Gleichungen unter 23) ein, so folgt

$$31) \qquad p_{\varkappa i} = p_{i\varkappa}, \quad q_{\varkappa i} = q_{i\varkappa}.$$

Das Potential eines Leiters $\varkappa$ auf einen Leiter i ist gleich dem Potential des Leiters i auf den Leiter $\varkappa$, und gleiches gilt von der Induction (Influenz).

Sofort folgt aber auch, dass die Energie von Ladungen auf Leitern eine Function zweiten Grades ist, sei es der Ladungen der Leiter, sei es der Potentiale auf ihnen, nämlich:

$$32) \quad E_e = \frac{\varepsilon_e}{2}(p_{11}e_1'^2 + 2p_{12}e_1'e_2' + 2p_{13}e_1'e_3' + \cdots + p_{22}e_2'^2 + 2p_{23}e_2'e_3' + \cdots).$$

$$33) \quad E_e = \frac{\varepsilon_e}{2}(q_{11}U_e^{(1)2} + 2q_{12}U_e^{(1)}U_e^{(2)} + 2q_{13}U_e^{(1)}U_e^{(3)} + \cdots + q_{22}U_e^{(2)2} + 2q_{23}U_e^{(2)}U_e^{(3)} + \cdots).$$

Bleiben die geometrischen Verhältnisse (d. h. Gestalt, Grösse und Lage der geladenen Körper) ungeändert, so sind die allein variabeln Grössen die Ladungen oder die Potentiale auf ihnen. Variirt beispielsweise eine der Ladungen, etwa die Ladung e_i, so wird

$$34) \quad (dE_e)_U = \varepsilon_e(p_{i1}e_1' + p_{i2}e_2' + \cdots + p_{ii}e_i' + \cdots)de_i' = \varepsilon_e U_e^{(i)} de_i',$$

letzteres in Folge der Gleichungen unter 28). Aendert sich eines der Potentiale, etwa das $U_e^{(\varkappa)}$, so hat man

$$35) \quad (dE_e)_e = \varepsilon_e(q_{\varkappa 1}U_e^{(1)} + q_{\varkappa 2}U_e^{(2)} + \cdots + q_{\varkappa\varkappa}U_e^{(\varkappa)} + \cdots)\,dU_e^{(\varkappa)} = \varepsilon_e e_\varkappa' dU_e^{(\varkappa)},$$

letzteres wegen der Gleichungen unter 29). Die Ladungen können sich nur ändern, indem den Leitern noch Elektricität zugeführt oder ihnen entzogen wird; die Potentiale, bei Wahrung der geometrischen Verhältnisse, indem Umlagerungen der Elektricitäten auf den Leitern stattfinden. Bleiben die geometrischen Verhältnisse nicht gewahrt, so können die Potentiale auch bei unveränderter Vertheilung der Elektricität variiren.

Die geometrischen Verhältnisse werden durch eine Reihe geometrischer Variabeln (z. B. Coordinaten der einzelnen Punkte der Leiter),

die wir durch $\xi_1, \xi_2, \xi_3, \ldots$ bezeichnen, bestimmt sein. Aendert sich eine dieser Variabeln, z. B. ξ_r, so können, wie bemerkt, auch die Potentiale variiren, mindestens aber die Potentialcoëfficienten und die Inductionscoëfficienten, und die Aenderung der Energie beträgt demnach

36) $$dE_e = \frac{\partial E_e}{\partial \xi_r} d\xi_r.$$

Der Factor $\frac{\partial E_e}{\partial \xi_r}$, negativ genommen, ist eine Kraft, welche der Aenderung der Variabeln ξ_r widerstrebt. Wird die Aenderung durch äusseren Eingriff bewirkt, so bedingen die Ladungen die widerstrebende Kraft. Unter allen Umständen aber müssen die Aenderungen des Energieinhaltes der Ladungen nach Aussen durch äquivalente Arbeiten zum Vorschein kommen.

Die drei Darstellungen für E_e, die wir kennen, die durch die Gleichung 22_7), 32) und 33), unterscheiden wir durch die Symbole $(E)_{eU}$, $(E)_{ee}$, $(E)_{UU}$. Da sie identisch sein müssen, haben wir stets

37) $$(E)_{ee} + (E)_{UU} - 2(E)_{eU} = 0.$$

Variiren nun die e, die U und die ξ, so wird

38) $$\Sigma \frac{\partial (E)_{ee}}{\partial e} \delta e' + \Sigma \frac{\partial (E)_{ee}}{\partial \xi} \delta \xi + \Sigma \frac{\partial (E)_{eU}}{\partial U} \delta U + \Sigma \frac{\partial (E)_{UU}}{\partial \xi} \delta \xi$$
$$- 2\Sigma \frac{\partial (E)_{eU}}{\partial e} \delta e' - 2\Sigma \frac{\partial (E)_{eU}}{\partial U} \delta U = 0.$$

Die Summen beziehen sich auf alle zu variirenden Grössen. In den beiden negativen Gliedern aber sind die Factoren von $\delta e'$ und δU nach den Gleichungen 27) gleich den Betreffenden U bezw. e' multiplicirt mit $\frac{\varepsilon}{2}$. Nach den Gleichungen 32) und 33) heben sich hiernach diese negativen Glieder gegen das erste und dritte positive Glied auf. Somit bekommen wir, wenn die variirenden geometrischen Grössen ξ alle von einander unabhängig sind,

39) $$\frac{\partial (E)_{ee}}{\partial \xi} = - \frac{\partial (E)_{UU}}{\partial \xi},$$

und zugleich ist hiernach für irgend welche Aenderung der geometrischen Variablen

40) $$[d(E)_{ee}]_e = - [d(E)_{UU}]_U.$$

Dieser Satz, der eine Eigenschaft der elektrischen Energie hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von der Form und Lage der Ladungen feststellt, rührt, soviel ich weiss, von Maxwell her. Er entspricht völlig einem bekannten auf die kinetische Energie ponderabler Substanzen sich beziehenden, von Hamilton entdeckten Satz.

Ein anderer von Clausius gefundener Satz steht mit den Formeln unter 31) in Verbindung. Nach der üblichen Lehre der elektrischen

Wirkungen ist bekanntlich das Potential irgend welcher Flächenladungen an irgend einem Flächenelement dO_i, welches selbst zur Dichte σ_i geladen ist:

$$41_1) \qquad \overline{U}_e^{(i)} = \sum_x \iint \sigma_i \, dO_i \iint \frac{\sigma_x \, dO_x}{r_{xi}},$$

woselbst r_{xi} bedeutet den Abstand eines Elementes dO_x der Oberfläche einer der Ladungen von dem Oberflächenelement dO_i. Da nun für den Fall constanten Potentials auch geschrieben werden kann

$$41_2) \qquad \overline{U}_e^{(i)} = \sum_x \iint \sigma_x \, dO_x \iint \frac{\sigma_i \, dO_i}{r_{xi}}$$

und $\iint \sigma_i \, dO_i = e_i$, $\iint \sigma_x \, dO_x = e_x$ ist, während zugleich für wahre Ladung

$$42) \qquad \iint \frac{\sigma_i \, dO_i}{r_{ix}} = p_{ix}, \qquad \iint \frac{\sigma_x \, dO_x}{r_{xi}} = p_{xi}$$

ist, so folgt, dass, wenn für eine Reihe von Leitern einmal e_i, $U_e^{(i)}$ die Elektricitätsmengen und Potentialfunctionen sind, ein anderes Mal $(e_i)'$, $(U_e^{(i)})'$, man auch hat

$$43_1) \qquad \begin{aligned} & e_1 (U_e'^{(1)}) + e_2 (U_e'^{(2)}) + e_3 (U_e'^{(3)}) + \cdots \\ & = (e_1)' U_e^{(1)} + (e_2)' U_e^{(2)} + (e_3)' U_e^{(3)} + \cdots \end{aligned}$$

oder

$$43_2) \qquad \sum e_x (U_e'^{(x)}) = \sum (e_x)' U_e^{(x)},$$

worin eben der Satz von Clausius besteht.

Geben wir einmal nur dem Leiter i, ein andermal nur dem Leiter x eine Elektricitätsmenge und beide mal die Elektricitätsmenge 1, während die Potentiale dann sein sollen $U_e^{(i)}$ und $(U_e^{(x)})'$, so wären dem obigen zu Folge diese Potentiale gleich. Nach den Gleichungen unter 26) sind sie in diesem Falle p_{ix}, bezw. p_{xi}, also wäre $p_{ix} = p_{xi}$. Und genau so würde abgeleitet, dass $q_{ix} = q_{xi}$ sein müsse, wodurch man die Beziehungen unter 29) bekäme.

Bevor ich weiter gehe, will ich einige Versuchsergebnisse mittheilen zur zahlenmässigen Verbildlichung der Hauptformeln für die Energie. Zwei oder mehr von einander durch Schichten eines Dielektricums, Isolators, getrennte Leiter nennt man bekanntlich einen Condensator. Wir nehmen einen ebenen Condensator aus zwei parallel gestellten Platten mit dazwischen befindlicher Luftschicht. Die genaue Theorie eines solchen Condensators ist von Gustav Kirchhoff gegeben worden, sie ist sehr complicirt, hier kommt es nur auf Ergebnisse in erster Näherung an. Die Complicationen stellen sich ein, wenn man mit der Rechnung bis zu dem Rande des Condensators folgen will. Nehmen wir zum Condensator hinlänglich grosse Platten und entfernen uns von der Mitte zwischen den Platten nicht zu sehr, so haben wir ein einfaches elektrisches Feld vor uns. Die eine Platte sei die Ebene x, y.

ihre Mitte der Nullpunkt des Coordinatensystems, die von ihr zur anderen Platte gehende Senkrechte bilde die z-Axe. Da zwischen den Platten freie Elektricität nicht vorhanden ist, haben wir

$$\frac{\partial f}{\partial x} + \frac{\partial g}{\partial y} + \frac{\partial h}{\partial z} = 0.$$

Die Luft zwischen den Platten soll sich isotrop verhalten, es folgt dann

$$\frac{\partial^2 U_e}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U_e}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U_e}{\partial z^2} = 0.$$

Da alles um die z-Axe gleich sein muss, kann U_e nicht von x, y, sondern nur von z abhängen, das giebt

$$44) \qquad \frac{\partial^2 U_e}{\partial z^2} = 0,$$

woraus folgt

$$45_1) \qquad U_e = a + bz.$$

Auf der ersten Platte sei der constante Werth von $U_e = U_e^{(1)}$, auf der zweiten $U_e^{(2)}$, so haben wir, wenn $\mathfrak{L}$ die Dicke der Luftschicht zwischen den beiden Platten bedeutet,

$$a = U_e^{(1)}, \quad b = \frac{U_e^{(2)} - U_e^{(1)}}{\mathfrak{L}}$$

und

$$45_2) \qquad U_e = U_e^{(1)} + \frac{U_e^{(2)} - U_e^{(1)}}{\mathfrak{L}} z.$$

Hiernach wird

$$46) \qquad X_e = Y_e = 0, \quad Z_e = \frac{U_e^{(1)} - U_e^{(2)}}{\mathfrak{L}},$$

es besteht also nur eine Kraft senkrecht zu den beiden Platten und diese ist gleich dem Potentialabfall von der ersten Platte zur zweiten hin, dividirt durch den Plattenabstand, und sie hat überall zwischen den Platten den nämlichen Werth, sie ist so gross wie auf jeder der Platten.

Die Gleichung 15) für die Gegenkraft der Luft zwischen den beiden Platten an jeder der Platten ergiebt hiernach für Flächeneinheit

$$47) \qquad N_O = \frac{K}{8\pi} \left(\frac{U_e^{(2)} - U_e^{(1)}}{\mathfrak{L}} \right)^2.$$

Was die Energie anbetrifft, so haben wir für sie nach 22_4)

$$E_e = \frac{K}{8\pi} (U_e^{(1)} \overline{N}_a^{(1)} O^{(1)} + U_e^{(2)} \overline{N}_a^{(2)} O^{(2)}).$$

Die beiden $\overline{N}$ sind sich, wie wir gesehen haben, gleich, aber da die Ladungen, um die es sich handelt, einander zugekehrt sind, läuft

$N_a^{(1)}$ dem $N_a^{(2)}$ entgegen. Nehmen wir auch $O^{(1)} = O^{(2)}$ und berechnen E_e für Flächeneinheit, so wäre

$$48) \qquad [E_e] = \frac{K}{8\pi} (U_e^{(2)} - U_e^{(1)})^2 \frac{1}{\mathfrak{L}} = N_O \mathfrak{L}.$$

Die Energie ist also gleich der Gegenkraft der Luft, multiplicirt mit dem Abstand der Platten. Da $\mathfrak{L} O$ den ganzen Raum V zwischen den Platten angiebt, ist ferner

$$49) \qquad E_e = N_O V,$$

als ob die ganze Energie der Ladungen auf den Platten im Raume zwischen den Platten, in der Luft, mit der Intensität (Dichte) N_O verbreitet wäre. Die Grösse N_O spielt hiernach die Rolle eines Druckes, der in der Luft zwischen den Platten wirkt, und die obige Gleichung entspricht dem Boyle-Gay-Lussac'schen Gesetze, in dem statt $R\vartheta$, welches auch eine Energie ist, die elektrische Energie E_e steht.

Dieser Druck N_O drückt auch gegen die elektrischen Ladungen und hält sie auf den Platten, hindert ihre gänzliche oder theilweise Ausgleichung. Wenn die Ladungen mehr und mehr verstärkt werden, kann zuletzt eine Ausgleichung gewaltsam durch Funken erfolgen, dann ist die Gegenkraft N_O gerade so gross (ein wenig geringer) als das Ausgleichungsbestreben der Elektricitäten. Die Entfernung, die ein Funke überspringt, nennt man seine Schlagweite; in unserem Falle ist es die Entfernung der beiden Condensatorplatten. Zu jeder Potentialdifferenz des Condensators gehört eine Schlagweite. Da man beide Grössen zu messen vermag, kann man auch aus 47) die Druckkraft ermitteln und aus 48) oder 49) die Energie.

Wir verdanken solche Messungen zunächst W. Thomson[1]) (jetzt Lord Kelvin). Die eine Platte war zur Erde abgeleitet, ihr Potential also Null. Wie zu erwarten, gehörte zu grösseren Schlagweiten eine grössere Potentialdifferenz der beiden Platten. Die von der Flächeneinheit ausgehende Kraft nahm aber gleichwohl mit wachsender Schlagweite ab, indem die Potentialdifferenz nicht so rasch wuchs wie die Schlagweite. Ich führe eine der von ihm gegebenen Zahlenreihen an und vermehre sie durch Mittheilung der von einer Flächeneinheit beider Platten ausstrahlende Energie:

Schlagweite $\mathfrak{L}$ in cm	$N_a = Z_e$ in cm, g, s	N_O in cm, g, s	E_e in cm, g, s
0,00254	527,7	11,290	0,002868
0,00508	367,8	5,484	0,002786
0,00762	314,4	4,007	0,003053
0,01016	267,6	2,903	0,002949

[1]) Reprint of papers on Electricity and Magnetism, sec. ed. 1884, p. 255.

Schlagweite $\mathfrak{L}$ in cm	$N_a = Z_e$ in cm, g, s	N_O in cm, g, s	E_e in cm, g, s
0,01270	234,0	2,220	0,002819
0,01524	216,1	1,893	0,002885
0,01778	208,2	1,757	0,003124
0,02032	193,1	1,512	0,003053
0,02286	183,4	1,364	0,003118
0,02540	177,5	1,277	0,003244
0,02667	173,3	1,217	0,003246
0,02794	171,0	1,185	0,003311
0,02921	166,9	1,129	0,003298
0,03048	163,2	1,080	0,003292
0,03302	159,4	1,030	0,003401
0,03556	155,8	0,984	0,003499
0,03810	152,6	0,944	0,003597
0,04064	149,9	0,911	0,003702
0,04318	142,5	0,845	0,003649
0,04572	146,7	0,860	0,003932
0,06096	142,5	0,823	0,005017
0,07493	129,6	0,681	0,005103
0,08636	126,0	0,644	0,005562
0,09779	121,8	0,601	0,005877
0,10414	123,7	0,620	0,006475
0,11303	121,8	0,601	0,006793
0,12192	119,5	0,579	0,007059
0,13208	116,3	0,548	0,007238
0,13970	115,4	0,540	0,007544
0,14732	114,5	0,531	0,007787
0,15240	114,9	0,535	0,008153

Die zweite und dritte Spalte zeigen in der That, dass Kraft und Gegendruck mit wachsender Schlagweite abnehmen, und zwar zu Anfang sehr rasch, wenn auch nicht so rasch wie die Schlagweite zunimmt, so dass die Potentialdifferenz auch zu Anfang noch anwächst. Später fallen Kraft und Gegendruck immer langsamer und scheinen constanten Werthen zuzustreben. Die Zahlen in der vierten Spalte steigen trotz einiger Schwankungen, die namentlich bei geringen Schlagweiten vorfallen, stetig an, und zwar zuerst langsam, dann ziemlich rasch. Die von einer Flächeneinheit ausstrahlende Energie nimmt hiernach mit wachsender Schlagweite zu, zuletzt fast wie die Schlagweite selbst. Wir können diese Energie als die vom Funken mitgeführte bezeichnen, sie verzehrt sich in Wärme und mechanischer Arbeit, worüber später. Uebrigens ist bei der obigen Berechnung der Dielektricitätscoëfficient der Luft gleich 1 angesetzt; er beträgt thatsächlich (der entsprechende Coëfficient für Vacuum gleich 1 angesetzt) etwa 1,0006 oder etwas mehr, normalen Druck und normale Temperatur vorausgesetzt.

Eine andere Beobachtungsreihe von Thomson, die ich nach Wüllner[1]) anführe, hat zu folgenden Ergebnissen für Schlagweite, Potentialdifferenz und Kraft geführt:

	ϱ	0,0086	0,0190	0,0408	0,0668	0,0904	0,1056	0,1325
$U_e^{(1)} - U_e^{(2)}$	beob. . .	2,30	4,26	6,18	9,69	12,20	13,95	17,36
	ber. . . .	2,33	3,56	6,19	9,56	12,15	13,97	17,20
N		267,1	224,2	151,5	140,8	134,9	132,1	131,0

Die unter berechnet angegebenen Werthe für die Potentialdifferenz entsprechen der Formel

$$U_e^{(1)} - U_e^{(2)} = 1{,}30 + 120\ \varrho.$$

Theoretisch sollte die erste Zahl Null sein, da auch in diesem Falle eine Platte zur Erde abgeleitet war. Der Gang der Zahlen für die Kraft entspricht dem im ersten Beispiel angegebenen, und wie man leicht sieht, wächst auch hier die Energie mit der Schlagweite.

Andere Versuche rühren von anderen Forschern her und stimmen in ihrem Ergebnisse wesentlich mit denen der mitgetheilten überein.

Sich gegen einander entladende Ebenen sollten theoretisch das grösste Entladungspotential brauchen, so dass bei ihnen die Funken auch die grösste Energie mitführten. Thatsächlich findet das nicht immer statt; zum Vergleich führe ich folgende Tabelle nach Baille an[2]):

Schlagweite in cm	Entladungspotential zwischen				
	Ebenen	Kugeln vom Durchmesser in cm			
		6	1	0,35	0,1
0,1	14,67	14,78*	15,25*	16,04*	16,10*
0,2	25,51	25,59*	26,78*	27,13*	21,91
0,3	35,35	36,12*	37,32*	36,29*	24,21
0,4	45,28	46,34*	47,62*	41,77	26,03
0,5	54,36	55,06*	54,66*	47,21	30,00
1,0	105,49	112,94*	83,05	59,49	36,42

Die mit dem Sternchen versehenen Zahlen zeigen die Ausnahme von der theoretischen Regel an. Da jedoch die Entladungspotentiale auch ausserordentlich von der Oberflächenbeschaffenheit der sich entladenden Körper abhängen, brauchen diese Ausnahmen der Theorie nicht zu widersprechen, denn die verschiedenen Körper werden kaum gleiche Oberflächenbeschaffenheit gehabt haben. Auffallend und auch

[1]) Lehrbuch der Experimentalphysik, 1897, Bd. III, S. 416. — [2]) Auch diese und die folgenden Tabellen sind dem bekannten Lehrbuche von Wüllner entnommen.

vielfach bestätigt ist, dass die Ausnahmen bei geringen Schlagweiten die Regel bilden. Und es darf nicht ausser Acht gelassen werden, dass die Funkenentladung ein sehr complicirter Vorgang ist. Zunächst besteht er nicht in einem einfachen Transport von Elektricität, sondern, wie die Theorie lehrt und die Erfahrung bestätigt hat, in einem, freilich sehr raschen, Hin- und Hergehen der Elektricität zwischen den beiden sich entladenden Körpern mit stetig abnehmender Intensität, worüber auf die Lehrbücher zu verweisen ist. Sodann entladet sich auch nicht immer die ganze Elektricität auf einmal, sondern vielfach bleibt ein Theil der Elektricität zurück. Ich führe in letzterer Beziehung einige Zahlen an, die von Riess erhalten sind. Der Condensator bestand aus Leydener Flaschen, die Entladung ging in Luft zwischen der inneren und äusseren Belegung vor sich:

Flaschenzahl	Schlagweite	Ladung e_1' vor der ersten Entladung	Ladung e_2' nach der ersten Entladung	$\frac{e_2'}{e_1'}$
3	1	6	3,5	0,583
	2	10,5	7	0,666
	3	14,5	10,5	0,724
4	1	8	4,5	0,562
	2	14	9	0,642
	3	19,5	13,5	0,692
5	1	11	5	0,454
	2	19	11,7	0,616
	3	26	17	0,653

Die Zahlen der letzten Spalte zeigen schon, dass die sich entladende Elektricitätsmenge von der Schlagweite abhängig ist, indem sie abnimmt, wenn diese anwächst. Sie hängen sogar davon ab, in welcher Weise die Entladung zu Stande gebracht wird, ob man die Funken zwischen zwei dicken oder dünnen Drähten überspringen lässt, die mit den betreffenden Belegungen in Berührung stehen, ob man Rohre dazu verwendet, wie lang die Drähte oder Rohre sind u. s. f. Kurz, es lassen sich theoretisch nur Regeln im Allgemeinen aufstellen. Die thatsächlichen Verhältnisse sind mathematisch kaum zu verfolgen. Wie viele Nebenumstände wirksam sind, ist an den bekannten Versuchen von Hertz zu sehen, welche sich auf den Einfluss der Belichtung auf die Entladung beziehen.

Von Interesse ist noch, dass bei Entladung in der Luft die Entladungspotentiale, also auch die mitgeführten Energien, mit wachsendem Druck stark zunehmen. Nach Wolf ist die Zunahme des Potentials proportional dem Drucke. Wird der Druck P in Atmosphären gemessen, so fand sich für die Entladung zwischen zwei Kugeln von je 10 cm Durchmesser bei einer Schlagweite von 0,1 cm

$$U_e^{(2)} - U_e^{(1)} = 10{,}7\,P + 3{,}9.$$

Die Abhängigkeit vom Druck ist hiernach eine sehr bedeutende. Die mitgeführte Energie wäre in diesem Falle bei 5 Atmosphären Druck etwa 15 mal so gross wie bei 1 Atmosphäre. Doch ist diese Abhängigkeit auch bedingt durch die Schlagweite, sie wächst mit der letzteren. Für gleiche Producte aus Druck und Schlagweite sollen die Potentiale die gleichen sein. Es wäre also vollständiger

$$U_e^{(2)} - U_e^{(1)} = a + b\,(P\mathfrak{L}).$$

Aus den Versuchen des Herrn Paschen ergab sich $a = 5{,}0$. $b = 15{,}0$, das Entladungspotential würde proportional dem Druck und proportional der Schlagweite zunehmen. Ersteres steht mit den Versuchen von Wolf, letzteres mit denen von Thomson in Einklang. Da die Energie dem Quadrat dieser Potentialdifferenz proportional sein soll, hätten wir für diese eine quadratische Function $\alpha + \beta P + \gamma P^2$. Als solche könnte sie ein Maximum haben für $P = -\frac{\beta}{2\gamma}$. Den obigen Versuchen entsprechend sind aber β und γ beide positiv. Eine solche Gleichung kann also nicht bestehen; und so wäre zu schliessen, dass die Energie mit wachsendem Druck stetig zunimmt. Indessen scheint das nach Versuchen von Herrn Eilhard Wiedemann[1]) nicht zuzutreffen. Er maass die Energie unmittelbar durch die Erwärmung der ganzen Strecke, zwischen denen sie sich bewegte, also auf der Entladungsstrecke einschliesslich der Elektroden, von denen die Entladung ausging. Letztere waren mit einer Elektrisirmaschine verbunden und befand sich dabei bald die positive, bald die negative Elektrode zur Erde abgeleitet. In der folgenden Zusammenstellung giebt die mit p überschriebene Spalte die Drucke in mm Hg, die beiden anderen Spalten enthalten die Entladungsenergien in Grammcalorien, die mit + überschriebene, wenn die positive, die mit — bezeichnete, wenn die negative Elektrode mit der Maschine verbunden war:

Versuche in Luft			Versuche in Wasserstoff		
p	+	—	p	+	—
680	1,15	1,02	680	1,03	0,90
360	0,80	0,55	350	0,56	0,58
14,9	0,40	—	126	0,27	0,25
32,4	0,16	0,18	34,6	0,11	0,10
11	0,06	0,066	11,7	0,055	0,06
3,7	0,056	0,065	3,9	0,060	0,06
0,4	0,065	0,081	1,5	0,063	0,062
?	1,25	1,01	0,1	0,26	0,33
			?	0,85	0,50

[1]) Wiedem. Ann. 10, 202 ff. (1880).

In beiden Fällen nimmt die Energie mit fallendem Druck allerdings erst ab, dann jedoch wieder zu, was auch von anderen Beobachtern für Luft festgestellt ist. Welcher der Elektroden die Elektricität unmittelbar zugeführt wird, macht zwar einen Unterschied, aber keinen sehr erheblichen. Doch verhalten sich die Elektroden in anderer Hinsicht verschieden von einander, auch abgesehen von den bekannten Erscheinungen, die an ihnen auftreten. An der positiven Elektrode nimmt die Erwärmung mit fallendem Druck stetig ab und nur zuletzt vielleicht sehr wenig zu, an der negativen dagegen wie die Gesammterwärmung, nimmt sie erst ab, um dann wieder zu wachsen; die Energieabgaben verhalten sich also verschieden. Das zeigt sich in der folgenden, der obigen gleichen Zusammenstellung für Entladung in Wasserstoff:

Erste Reihe			Zweite Reihe			Dritte Reihe			Vierte Reihe		
p	+	−	p	+	−	p	+	−	p	+	−
26,5	0,63	0,60	26	0,62	0,50	31	0,94	0,93	31	0,96	0,83
8,1	0,26	0,39	8	0,24	0,30	2,7	0,23	0,42	2,7	0,20	0,40
2,6	0,15	0,37	2,4	0,14	0,41	0,2	0,11	1,31	0,2	0,06	1,33
0,6	0,06	0,64	0,8	0,10	0,81	?	0,21	1,66	?	0,36	2,40
0,2	0,07	0,63	?	0,10	1,05						
?	0,09	0,77									

Zugleich lassen die Zahlen erkennen, dass bei geringen Drucken die von der negativen Elektrode ausgehende Energie sehr viel grösser ist als die die positive verlassende, bei grösseren Drucken scheint das umgekehrte der Fall zu sein, doch ist das nicht sicher. Herr E. Wiedemann berechnet noch, dass diejenige Elektricitätsmenge, welche von einem Strome, der von einem Daniell'schen Element ausgeht und eine Siemens'sche Widerstandseinheit überwindet, innerhalb einer Minute geliefert wird, bei einem Drucke von etwa 10 mm Hg in dem Raume von 1 ccm, an der positiven Elektrode gegen 3000, an der negativen gegen 2600 Grammcalorien entwickelt. Das ist selbstverständlich nicht die ganze Energie dieser Elektricitätsmenge, da Energie auch zwischen den Elektroden sich findet. In dem gleichen Versuch berechnet Herr Wiedemann für diese letztere Energie mehr als den zehnfachen Betrag der Energie an den Elektroden.

Die Vergleichung der Erwärmungen in Luft und Wasserstoff zeigt, dass diese für Wasserstoff etwas geringer sind als für Luft, das mag zum Theil daran liegen, dass Wasserstoff eine kleinere Dielektricitätsconstante hat als Luft (1,0003 gegen 1,0006). In der That muss die Entladung eine um so grössere Energie mit sich führen, je stärker dielektrisch der durchschlagene Körper ist; ein Funke durch Glas würde je nach der Zusammensetzung des Glases bis zu achtmal so viel Energie

mit sich führen als einer durch Luft, ein Funke durch reines Wasser bei 20° C. gar mehr als 80 mal, und bei 2° C. mehr als 90 mal so viel. Da bei Gasen die Dielektricitätsconstante mit wachsendem Druck ansteigt, muss die Energie mit zunehmendem Druck auch schon aus diesem Grunde zunehmen.

Bringt die Entladung irgend welche Arbeiten W hervor und schafft sie Wärme Q in ihrem Wirkungskreise, so ist

$$E_e = JQ + W.$$

Daraus folgt, dass bei gleicher Energie Q um so kleiner sein muss, je grösser W ist. Das hat Riess schon vor Ausbildung der mechanischen Wärmetheorie durch unmittelbaren Versuch nachgewiesen. Indem er Q proportional der in der Funkenstrecke beobachteten Temperaturerhöhung ansetzte, fand er in irgend einer Einheit:

Entladung durch	Entladung zwischen		
	Scheiben	Kugeln	Spitzen
	Erwärmung		
Luft	15,9	15,4	15,1
ein Kartenblatt	11,7	12,0	11,6
zwei Kartenblätter	8,0	8,8	10,4
Glimmer	6,8	4,7	4,8

Alle drei Reihen zeigen das nämliche Ergebniss, die Arbeit beim Durchschlagen der Hindernisse, ein Kartenblatt u. s. f., ging der Erwärmung verloren.

Entsprechende Versuche rühren von Herrn Paalzow[1]) her. Er schaltete vor die Funkenstrecke verschiedene Widerstände ein, zu deren Ueberwindung die Elektricität Arbeit leisten musste, und maass die Erwärmung, die der Funke bei bestimmter Schlagweite und Ladung hervorbrachte. Waren die Widerstände metallische Drähte, so nahm die Erwärmung in der Funkenstrecke stetig ab mit wachsender Länge der Drähte, d. h. mit wachsendem Widerstand. In Widerspruch damit stehen jedoch seine Versuche mit eingeschalteten Wassersäulen. Hier nahm die Erwärmung der Funkenstrecke zunächst regulär ab, dann wuchs sie aber gegen die Regel stetig bis zu einem gewissen Werthe, um zuletzt wieder nach der Regel stetig abzunehmen, wenn die Länge der Flüssigkeitssäule mehr und mehr vergrössert wurde. Ich theile folgende Zahlen in willkürlichen Einheiten mit:

[1]) Pogg. Ann. 127, 126 ff. (1866).

Länge der Wassersäule	Erwärmung des Funkens	Länge der Wassersäule	Erwärmung des Funkens
0	40	16	18
0,5	4,7	32	25
1	7,5	64	28
2	10,5	84	19
4	13	100	10
8	14	120	8

Zuerst also ein starker Abfall, dann ein langsames Ansteigen und zuletzt ein Fallen. Dieses merkwürdige Ergebniss, das anscheinend dem Princip der Erhaltung der Energie widerspricht, ist später von Heydweiller[1]) bestätigt worden. Der eingeschaltete Widerstand war eine Lösung von Jodcadmium in Alkohol. Es fand sich

Widerstand (Megohm)	0,62	1,33	4,10	5,60	6,90	9,40	13,10	19,60
Erwärmung der Funkenstrecke	4,4	5,3	7,0	7,5	8,1	9,0	6,0	3,6

Das Anwachsen und Abnehmen der Erwärmung tritt auch hier unzweifelhaft hervor. Es bleibt kaum etwas anderes übrig als anzunehmen, dass durch die eingeschalteten Widerstände auch die Bedingungen für die Funkenentladung geändert wurden, so dass eben die Entladung selbst sich ändert. Und das ist auch theoretisch vorauszusehen, wenn auch rechnerisch nicht zu verfolgen.

Die Entladung geht nicht momentan vor sich, sondern nimmt einige Zeit in Anspruch, welche vom Widerstand abhängt, den die Elektricität auf ihrem Wege zur Funkenstrecke zu überwinden hat. Selbst in demjenigen Theil des Versuches, bei welchem entgegen der Erwartung die Funkenenergie trotz ansteigendem Widerstand zunahm, fand Herr Heydweiller, dass die Arbeit in der Zeiteinheit mit wachsender Entladungsdauer abnahm, freilich langsamer, als die Entladungsdauer anstieg. Die Angaben sind folgende:

Widerstand in Megohm	Entladungsdauer Sec.	Funkenenergie in Zeiteinheit
	Funkenstrecke 0,3 cm	
0,60	0,0107	2,4
1,30	0,0206	2,7
4,00	0,0310	2,1

[1]) Wiedem. Ann. **143**, 310 ff. (1891).

Widerstand in Megohm	Entladungsdauer Sec.	Funkenenergie in Zeiteinheit
5,50	0,0402	1,9
6,80	0,0382	1,8
9,20	0,0333	1,9
12,90	0,0321	1,7
Funkenstrecke 0,2 cm		
0,90	0,0148	2,2
3,20	0,0392	1,5
3,90	0,0468	1,5
5,40	0,0492	1,5
7,40	0,0391	1,3
10,10	0,0303	1,4
11,90	0,0315	1,4

Man sieht, wie die Entladungsdauer erst zunimmt, dann abnimmt, die Funkenergie pro Zeiteinheit aber ständig fällt. Würde der Gang der Funkenenergie der Regel entsprochen haben, so wäre die Abnahme selbstverständlich noch viel bedeutender.

Dass ein Widerspruch gegen das Princip der Erhaltung der Energie nicht vorliegt, zeigt sich am besten daran, dass überhaupt die ganze Energie der Entladung mit wachsendem Widerstand abnahm, indem die sich entladende Elektricitätsmenge ständig kleiner wurde. Ist der freie Elektricitätsinhalt vor der Entladung e_0', nach derselben e_1', so beträgt die gesammte entladende Energie

$$E' = \frac{e_0'^2 - e_1'^2}{2q}.$$

Sei E_f die Energie in der Funkenstrecke, E_w die im übrigen Widerstand, so hat Herr Heydweiller e_0', e_1', E_w unmittelbar ermittelt, E_f aus der Beziehung

$$E_f = E' - E_w$$

berechnet. Ich führe für einen Fall die Zahlen an.

Es war die Capacität des Condensators, zwei Leydener Flaschen, 0,0012 Mikrofarad, die ursprüngliche Ladung $e_0' = 0{,}1367$ Coulomb. Es fand sich für eine Funkenstrecke 0,3 cm:

Widerstand in Megohm	e_1	$E' = \frac{e_0'^2 - e_1'^2}{2q}$	E_w	$E_f = E' - E_w$
0,60	0,0306	0,740	0,714	0,026
1,30	0,0479	0,683	0,626	0,057
4,40	0,0789	0,519	0,454	0,065
5,50	0,0826	0,494	0,416	0,078
6,80	0,0923	0,424	0,357	0,067
9,20	0,1076	0,296	0,234	0,062
12,90	0,1170	0,208	0,156	0,052

Sowohl E' als E_w nehmen ständig ab, weil eben e_1' zunimmt, also $e_0' - e_1'$ abnimmt, E_f zeigt den schon bezeichneten Gang, indem E_w zuerst nicht so rasch fällt als zu erwarten wäre.

Zu vergessen ist auch nicht, dass die Entladung auch noch mechanische Wirkungen hat, indem sie von den Molekeln, zwischen denen sie stattfindet, Theilchen abreisst, die eben im Funken glühen, und indem sie die Luft auf ihrem Wege durchschlägt und aus einander treibt. Diese Arbeiten sind nicht ermittelt.

Gehen wir jetzt nochmals zurück auf die Verhältnisse bei einem ebenen Condensator, so ist die Elektricität, sofern man sich nicht dem Rande der Platten allzu sehr nähert, überall mit der nämlichen Dichte vertheilt.

Hiernach ist auf den einander zugewendeten Seiten der Platten zu Folge Gleichung 45_2)

$$50)\quad \varepsilon_e \sigma_e'^{(1)} = \frac{K}{4\pi}\frac{U_e^{(1)} - U_e^{(2)}}{\mathfrak{L}},\quad \varepsilon_e \sigma_e'^{(2)} = \frac{K}{4\pi}\frac{U_e^{(2)} - U_e^{(1)}}{\mathfrak{L}} = -\varepsilon_e \sigma_e'^{(1)},$$

und es sind die freien Elektricitätsmengen auf gleichen Flächenstücken O

$$51)\qquad \varepsilon_e e'^{(1)} = -\varepsilon_e e'^{(2)} = \frac{K}{4\pi}\frac{U_e^{(1)} - U_e^{(2)}}{\mathfrak{L}} O.$$

Wir haben also durch Vergleichung mit den Beziehungen unter 29)

$$52)\quad q_{11} = \frac{K}{4\pi}\frac{O}{\mathfrak{L}},\quad q_{12} = -q_{21} = -\frac{K}{4\pi}\frac{O}{\mathfrak{L}},\quad q_{22} = q_{11} = \frac{K}{4\pi}\frac{O}{\mathfrak{L}}.$$

Die Capacität jeder der Platten ist proportional der Plattenfläche und umgekehrt proportional dem Plattenbestand, ebenso verhalten sich die Inductionscoëfficienten. Die Gleichung 33) liefert dann für die Energie die neue Beziehung

$$53_1)\quad E_e = \frac{K}{8\pi}\frac{O}{\mathfrak{L}}\left(U_e^{(1)2} - 2\,U_e^{(1)}U_e^{(2)} + U_e^{(2)2}\right) = \frac{K}{8\pi}\frac{O}{\mathfrak{L}}\left(U_e^{(1)} - U_e^{(2)}\right)^2,$$

was der Gleichung 48) entspricht. Die Energie, die der Condensator enthält, ist also zu Folge Gleichung 51)

$$53_2)\qquad E_e = \frac{2\pi}{K}\frac{\mathfrak{L}}{O}\varepsilon^2 e'^2,$$

bei gleicher Potentialdifferenz proportional der Oberfläche und umgekehrt proportional der Dicke der Zwischenschicht, bei gleicher Ladung einer Platte umgekehrt proportional der Oberfläche einer Platte und direct proportional der Dicke der Zwischenschicht. Ebenso ist das Verhältniss zur Dielektricitätsconstante in beiden Fällen.

Angenähert stimmen diese Beziehungen auch für Condensatoren mit nicht ebenen, sondern gekrümmten Belegungen, wenn nur die Krümmungen nicht zu bedeutend sind und der Condensator grosse Flächen bietet. Angenähert können sie also auch bei Leydener Flaschen Verwendung finden.

Diese Energie nun, welche bei vollständiger Entladung der Funke mit sich führt, kann auch noch in anderer Weise ermittelt werden. Verbindet man nämlich die Belegungen des Condensators durch einen Draht, so gleichen sich die Elektricitäten durch diesen Draht aus und zugleich auch durch die Zwischenschicht; es findet ein vollständig geschlossener Strom von einer Belegung durch den Draht zur anderen Belegung und von dieser durch die Zwischenschicht zur ersten Belegung zurück statt. Abgesehen von geringfügigen anderen Arbeiten setzt sich dabei, wie die Erfahrung gelehrt hat, die ganze Energie um in Wärme, die sich am Draht und dem Condensator durch Temperaturerhöhung fühlbar macht. Die Grösse dieser Wärme ist

$$54_1) \qquad JQ = E_e = \frac{K}{8\pi}\frac{\varrho}{O}\varepsilon^2 e'^2.$$

Diese Formel hinsichtlich ihrer Abhängigkeit von O und e ist von Riess auch aus unmittelbaren Versuchen abgeleitet worden. Er beobachtete zwar nicht die Temperaturerhöhung im ganzen Entladungskreise, sondern nur die im Drahte, aber für diese gilt die Formel gleichfalls, da die Energie sich wesentlich im Drahte verzehrt. Die Wärmemenge ist der Temperaturerhöhung proportional. Er setzte demnach in irgend einem Maass

$$54_2) \qquad Q = a\frac{e^2}{O},$$

und erhielt folgende Vergleichszahlen:

	O									
	2		3		4		5		6	
e	Q									
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
2	1,5	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—
3	4,3	4,0	3	2,6	2,0	2,0	1,5	1,6	—	—
4	6,7	7,0	4,5	4,7	3,2	3,5	3,0	2,8	2,6	2,3
5	9,3	11,0	7,0	7,3	5,2	5,5	4,5	4,4	3,8	3,7
6	13,4	15,8	9,7	10,6	7,3	7,9	6,5	6,3	5,5	5,3
7	—	—	15,0	14,4	11,0	10,8	8,8	8,6	7,3	7,2
8	—	—	17,5	18,8	14,1	14,1	11,3	11,3	9,3	9,4
9	—	—	—	—	17,8	17,8	14,3	14,3	11,7	11,9
10	—	—	—	—	—	—	16,7	17,6	14,3	14,7

Im Allgemeinen ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Zahlen eine gute.

Es ist hier für die Capacität von vereinfachten Formeln Gebrauch gemacht worden. Clausius hat im zweiten Bande seiner mechanischen

Wärmetheorie die Theorie der Entladung Leydener Flaschen sehr eingehend behandelt. Es darf auf dieses klassische Werk verwiesen werden.

90. Energie der Magnetisirung und Entmagnetisirung.

Beim Magnetismus giebt es etwas ähnliches, wie die elektrische Ladung und Entladung, nicht, doch können wir in theilweisem Vergleich dazu die Magnetisirung und Entmagnetisirung stellen. Erstere geschieht immer unter Einfluss irgend einer Kraft, letztere geht bei Körpern mit Coercitivkraft (permanente Magnete) ebenfalls nur unter äusserem Eingriff vor sich, bei Körpern ohne Coercitivkraft (temporäre Magnete) geschieht sie von selbst.

Die Arbeit gegen die inneren magnetischen Kräfte sei dU_1, die zur Ueberwindung der Coercitivkraft sei dU_2, die sonst noch geleistete innere Arbeit dU_3, die geleistete äussere Arbeit dW. Die Erfahrung lehrt, dass ausserdem bei jeder Aenderung des magnetischen Zustandes eines Körpers in seiner Substanz elektrische Ströme hervorgebracht, inducirt werden; deren Arbeitswerth nenne ich JdQ_1. So ist die gesammte, bei der Magnetisirung eines Körpers verbrauchte Energie, also die Arbeitsleistung bei dieser Magnetisirung

$$1) \qquad dA = dU_1 + dU_2 + dU_3 + dW + JdQ_1.$$

Die beiden Arbeiten dU_2 und JdQ_1 haben, wie sich auch der magnetische Zustand ändert, immer dasselbe Zeichen, die beiden Arbeiten dU_3 und dW wechseln das Zeichen, wenn der Sinn der Aenderung sich umkehrt. Das nämliche kann von der Arbeit dU_1 angenommen werden. Tritt hiernach an Stelle der Magnetisirung Entmagnetisirung ein, so haben wir, indem die Grössen für letztere accentuirt werden

$$2) \qquad dA' = -dU_1' + dU_2' - dU_3' - dW' + JdQ_1',$$

also wird

$$3) \quad dA + dA' = (dU_1 - dU_1') + (dU_2 + dU_2') + (dU_3 - dU_3') + (dW - dW') + (JdQ_1 + JdQ_1'),$$

und selbst wenn der frühere Zustand völlig wieder hergestellt ist, kann $dA + dA'$ von Null verschieden sein. Der Vorgang ist überhaupt nicht umkehrbar. Es wird nun bei Rückkehr in den früheren Zustand $dW = dW'$, $dU_3 = dU_3'$ sein und ebenso $dU_1 = dU_1'$. Es bleibt aber $dA + dA' = dU_2 + dU_2' + JdQ_1 + JdQ_1'$; deshalb sind alle magnetischen Vorgänge mit Arbeitsverlusten verbunden, wie Reibungsvorgänge. Uebrigens wird der Theil dU_2, welcher zur Ueberwindung der Coercitivkraft dient, in der That so betrachtet, als handele es sich dabei um Reibung im Innern des Körpers, die bei der Drehung der Molekularmagnete in Wirkung tritt. Man hat ihn sogar magnetische Frictionsarbeit genannt.

Wir nehmen zunächst einen Körper ganz ohne Coercitivkraft und

geben ihm auch eine Form, durch die die inducirten Ströme unmöglich gemacht werden. Weiches Eisen in Form von feinem Pulver, dessen Körnchen von einander isolirt sind, erfüllt beide Bedingungen mit grosser Annäherung. Es fallen dann dU_2 und JdQ_1 fort und die Vorgänge werden umkehrbar. Wir wollen auch dW fortlassen, was ebenfalls mit grosser Annäherung geschehen kann, da zwar durch Magnetisirung oder Entmagnetisirung Volumenänderungen eintreten, aber die dadurch bedingten Arbeiten gegen den äusseren Luftdruck zu geringfügig sind. Es bleibt dann

$$dA = dU_1 + dU_3.$$

Die Erfahrung lehrt, dass man diese Arbeit als Wärme zurückbekommen kann, wenn man die Magnetisirung aufhebt. Wir wollen eine Versuchsanordnung voraussetzen, bei der die ganze Wärme in dem betreffenden Körper selbst sich entwickelt.

Die Erfahrung lehrt ferner, dass man durch Wärmezuführung oder -ableitung auch umgekehrt den magnetischen Zustand zu ändern vermag. Wir setzten also voraus, dass magnetische Kräfte eine Arbeit dA leisten, die den Körper zu magnetisiren oder zu entmagnetisiren strebt und dass wir dem Körper eine Wärmemenge dQ zuführen, die gerade das entgegengesetzte bewirkt. In beiden Fällen können noch Temperaturänderungen vorfallen; dU_3 soll diesen Rechnung tragen und wir setzen

$$4) \qquad dU_3 = c_m d\vartheta,$$

woselbst c_m die specifische Wärme bei constanter Magnetisirung ist. Das magnetische Feld sei völlig gleichmässig innerhalb des Körpers, und es wechsele, wenn es variirt, in keinem Falle die Richtung, sondern nur die Intensität. Ist diese $\mathfrak{H}$, so setzt man

$$5) \qquad dU_1 = \alpha d\mathfrak{H},$$

und bekommt

$$6) \qquad JdQ = \alpha d\mathfrak{H} + c_m d\vartheta.$$

Da der Vorgang umkehrbar sein soll, folgt sofort auch der zweite Hauptsatz als Gleichung

$$7) \qquad JdS = \alpha \frac{d\mathfrak{H}}{\vartheta} + c_m \frac{d\vartheta}{\vartheta}.$$

Die äussere Arbeit, gegen die die Wärme anzukämpfen hat, ist dA, die sie selbst leistet, also $-dA$. Diese erhalten wir aus der Gleichung 6_1) des voraufgehenden Abschnittes, wonach in unserem Falle ist

$$8) \qquad A = -\frac{1}{2}\varepsilon_m \iiint \mathfrak{J}\mathfrak{H}\, dV = -\frac{1}{2}\varepsilon_m \bar{\mathfrak{J}}\mathfrak{H},$$

woselbst $\mathfrak{J}$ das magnetische Moment des Körpers in der Feldrichtung bedeutet. Da die Arbeit durch Variation von $\mathfrak{H}$ erfolgt, haben wir

$$dA = -\frac{1}{2}\varepsilon_m \bar{\mathfrak{J}}\, d\mathfrak{H}.$$

Diese Gleichung entspricht der für die Arbeit gegen äusseren Druck geltenden $dW = p\,dv$, und so folgt genau wie früher die Gleichung (unter 58) auf S. 86 des ersten Bandes dieses Werkes für c_ϑ, hier für die entsprechende Grösse α

$$\alpha = \frac{1}{2}\varepsilon_m \vartheta \frac{\partial \bar{\mathfrak{J}}}{\partial \vartheta}.$$

Diese Beziehung rührt von W. Thomson her.

Für die Grösse c_m haben wir entsprechend Gleichung 67) auf S. 68 des gleichen Bandes

$$\frac{\partial c_m}{\partial \mathfrak{H}} = \vartheta \frac{\partial^2 \bar{\mathfrak{J}}}{\partial \vartheta^2}.$$

Ueber die Abhängigkeit der Magnetisirbarkeit von der Temperatur liegen sehr viele Untersuchungen vor. Es handelt sich hier nur um den temporären Magnetismus, denn wir haben Coercitivkraft ausgeschlossen. Da zeigt es sich denn, dass die Magnetisirbarkeit für kleinere magnetisirende Kräfte mit wachsender Temperatur ansteigt, für grössere solche Kräfte aber abnimmt. Auch dieses gilt jedoch nur für nicht zu hohe Temperaturen, da ja bekanntlich bei Temperaturen über Rothglühhitze alle Körper die Magnetisirbarkeit überhaupt verlieren. Stellt man $\bar{\mathfrak{J}}$ als lineare Function der Temperatur dar $\bar{\mathfrak{J}} = \bar{\mathfrak{J}}_0 [1 + \lambda (\vartheta - 273)]$, so fanden sich folgende Ergebnisse [1]), welche zwischen den Temperaturen 0° und 100° C. gelten sollen:

Bauer		Ewing			Du Bois	
$\mathfrak{H}$	λ	$\mathfrak{H}$	λ		$\mathfrak{H}$	λ
Eisen			Eisen		Eisen	
			weich	gehärtet		
1,31	+ 0,0019	2	+ 0,0006	+ 0,0025	500	— 0,00010
1,61	+ 0,0028	4	+ 0,0004	+ 0,0018	1000	— 0,00015
2,02	+ 0,0018	6	+ 0,0003	+ 0,0017	Stahl	
4,85	+ 0,0024	8	+ 0,0002	+ 0,0014	500	— 0,00010
9,07	+ 0,0010	10	+ 0,0001	+ 0,0013	1000	— 0,00020
15,11	+ 0,0008	12	+ 0,0000	+ 0,0012	3750	— 0,00025
24,11	+ 0,0002	14	— 0,0001	+ 0,0010	Kobalt	
45,2	+ 0,0000	20	— 0,0002	+ 0,0005	8000	— 0,00035
75,4	— 0,0000	30		+ 0,0002	Nickel	
120,7	— 0,0001	40		+ 0,0001	12 000	— 0,00135
—	—	80		+ 0,0000	—	—

[1]) Entnommen aus Winkelmann, Handb. d. Phys., Bd. III, 2, S. 260.

Demnach wäre α für schwache Magnetisirung positiv, für stärkere negativ. Für schwach magnetisirbare Substanzen ist α bisher stets negativ befunden worden. Nach G. Wiedemann soll dabei α für alle Substanzen den gleichen Werth 0,00325 haben. Das negative Zeichen von α ist anderweitig bestätigt worden, die Gleichheit des α jedoch nur für Klassen von Körpern, nicht für alle Körper, indessen auch nur mit geringer Sicherheit. Für Luft und Sauerstoff nimmt die Magnetisirbarkeit ebenfalls ab, aber mit steigender Temperatur immer weniger. Nach Herrn Quincke ist [1])

	bei 20°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	90°	100°
$-10^4\alpha =$	43	35	29	23	20	17	15	13	11

Nickelsulfat soll das entgegengesetzte Verhalten zeigen, indem bei ihm α mit wachsender Temperatur steigt. Auch die Diamagnetisirbarkeit nimmt mit steigender Temperatur ab.

Glieder zweiter Ordnung einzuführen wird also in einzelnen Fällen allerdings erforderlich sein, im Allgemeinen jedoch nicht. Bleiben wir bei der ersten Näherung stehen, so wäre c_m von der Magnetisirung unabhängig und überhaupt der specifischen Wärme bei constantem Volumen gleich zu setzen (vergl. jedoch S. 268 ff.). Wir hätten nun

$$12) \qquad \alpha = \frac{1}{2}\,\varepsilon_m\,\lambda\,\vartheta\,\overline{\mathfrak{J}},$$

und da c_m stets positiv ist, so folgt, dass für ein positives λ das $dQ > c_m\,d\vartheta$ und für ein negatives das $dQ < c_m\,d\vartheta$ ist. Also muss ein Körper, dessen Magnetisirbarkeit mit wachsender Temperatur zunimmt, wenn eine Verstärkung der magnetischen Kräfte eintritt, sich abkühlen, und wenn die magnetischen Kräfte auf ihn abnehmen, sich erwärmen. Das Umgekehrte findet statt, wenn die Magnetisirbarkeit mit steigender Temperatur fällt. Diese Sätze rühren von W. Thomson her, nach ihm hat man auch diese besondere Erscheinung benannt. Sie ist übrigens nach einer Berechnung von Warburg und Hönig sehr geringfügig [2]).

Für eine adiabatische Magnetisirung hat man nämlich

$$13_1) \qquad d\vartheta = -\frac{\alpha}{c_m}\,d\mathfrak{H} = -\frac{1}{2}\,\varepsilon_m\,\frac{\lambda}{c_m}\,\overline{\mathfrak{J}}\,\vartheta\,d\mathfrak{H}.$$

Setzt man $\overline{\mathfrak{J}}$, wie das für weiches Eisen zulässig ist, proportional $\mathfrak{H}$, so folgt also

$$13_2) \qquad d\vartheta = -2\,\varkappa\,\mathfrak{H}\,\vartheta\,d\mathfrak{H},$$

woselbst $\varkappa$ eine von $\mathfrak{H}$ unabhängige Zahl sein soll, somit

$$14) \qquad \Delta\vartheta = l\,e^{-\varkappa\mathfrak{H}^2}.$$

Von dieser Gleichung machten die genannten Forscher bei ihrem Nachweis Gebrauch.

---

[1]) Wiedem. Ann. 34, 401 (1888). — [2]) Ibid. 20, 830 ff. (1883).

Wenn die Coercitivkraft und die Inductionsströme nicht vernachlässigt werden können, verliert die Thomson'sche Theorie ihre Gültigkeit, da wir es dann nicht mehr mit umkehrbaren Vorgängen zu thun haben. Alsdann führt wesentlich nur der erste Hauptsatz zu Gleichungen, der zweite giebt in der bekannten Weise die Richtung der Vorgänge an. Gleichwohl wird eine Wärmeerscheinung nach Art der Thomson'schen auch hier auftreten, die jedoch ebenso wie für umkehrbare Vorgänge zu vernachlässigen sein wird. Wegen des letzteren Umstandes werden die Körper immer sich erwärmen, ob man magnetisirt oder entmagnetisirt. Da die Magnetisirung mit gewisser Annäherung der magnetisirenden Kraft proportional gesetzt werden kann, wird die Arbeit der magnetisirenden Kräfte proportional ihrem Quadrate zu nehmen sein. Geht diese ganze Arbeit in Wärme über, so muss dementsprechend auch diese dem Quadrate der magnetisirenden Kräfte proportional verlaufen. Joule hat ein solches Verhalten aus seinen Versuchen abgeleitet. Er liess einen Eisenstab in einer Ebene parallel zu den Polen eines Hufeisenmagnetes rotiren; dabei nimmt der Magnetismus periodisch zu und ab, der Magnet erwärmt sich stetig. Die Temperaturerhöhung fand sich durch die Formel ausdrückbar:

15) $$\Delta\vartheta = B\mathfrak{H}^2.$$

Folgende Zahlen zeigen die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen:

$\mathfrak{H}$	$\Delta\vartheta$	
	beob.	ber.
9,85	1,31°	1,23
6,77	0,56°	0,58
4,17	0,16°	0,22

Von Edlund rühren folgende Angaben her, die sich auf Versuche mit einem geschlossenen und einem geschlitzten Cylinder beziehen. In letzterem können sich Inductionsströme nicht so gut ausbilden wie im ersteren, da nun die Inductionsströme immer dem betreffenden Vorgang widerstreben, also die Magnetisirung nicht so hoch als sonst steigen, die Entmagnetisirung nicht so tief als sonst herabgehen lassen, so werden im geschlitzten Cylinder Magnetisirung und Entmagnetisirung energischer sein als im geschlossenen. In Folge dessen wird auch die Frictionswärme im geschlitzten Cylinder eine bedeutendere sein müssen. Demgegenüber aber steht, dass die Stromwärme geringer ausfallen muss. Das Endergebniss hängt von besonderen Umständen ab, über die sich von vornherein nichts bestimmtes aussagen lässt. Edlund fand bei seinen Versuchen die Wärmeentwickelung im geschlossenen Cylinder grösser als im geschlitzten. Demnach war doch der Verlust aus dem

Ausfall an Inductionsstrom grösser als der Gewinn aus der energischen Magnetisirung und Entmagnetisirung. Die Formel von Joule fand sich aber in beiden Fällen angenähert bestätigt. Er war

$\mathfrak{H}$	Cylinder geschlossen		Cylinder geschlitzt	
	$\Delta\vartheta$	$\frac{\Delta\vartheta}{\mathfrak{H}^2}$	$\Delta\vartheta$	$\frac{\Delta\vartheta}{\mathfrak{H}^2}$
0,445	15,42	778	14,63	738
0,733	33,79	815	40,88	761

Noch weiter in der Zertheilung sind die Herren Warburg und Hönig[1]) gegangen. Sie haben an massiven Stäben und Drahtbünde Versuche gemacht, und zwar einmal mit sehr langsam sich ändernde magnetischen Kräften und dann mit rasch wechselnden. Dabei habe sie sowohl die Kraft von 0 ansteigen und bis 0 abnehmen, als auch ansteigen, fallen und in ihr Gegentheil übergehen lassen. In der folgenden Zusammenstellung bedeutet N die Zahl der Drähte im Bünde M die Masse der Drahtbündel, F_1, F_2 die Erwärmung bei sehr langsamer Aenderung, W_1, W_2 die bei rascher Aenderung, die Indices bezogen auf den Vorgang zwischen den Werthen 0, $\mathfrak{H}$ und 0, bezw. auf den zwischen $-\mathfrak{H}$ und $+\mathfrak{H}$.

	N	M	F_1	W_1	F_2	W_2	$\frac{F_2}{F_1}$	$\frac{W_2}{W_1}$	$\frac{W_1}{F_1}$	$\frac{W_2}{F_2}$
Bündel I . . .	370	14,77	9,2	5,3	28,0	17,6	3,04	3,32	0,58	0,63
„ II . . .	150	14,47	4,9	5,2	17,6	17,4	3,09	3,35	1,06	0,99
Stab I	1	13,01	5,1	13,3	18,9	46,0	3,71	3,46	2,61	2,43
„ II	1	39,32	0,4	5,6	1,6	10,1	4,00	1,80	14,0	6,31

Die Herren scheinen angenommen zu haben, dass die F die reinen Frictionswärmen ergeben, weil die Aenderungen so langsam verliefen, dass die Inductionsströme, welche gerade von der Geschwindigkeit der Aenderungen abhängen, nur schwach waren. Das trifft nicht ganz zu, wie wir später sehen werden; die F enthalten auch die Stromwärme. Eigentlich sollten sie den W fast gleich sein, das ist nicht der Fall, was sich aber durch die verschiedenen Umstände leicht erklärt. In den Stäben konnten sich Inductionsströme jedenfalls viel leichter entwickeln als in den Drahtbündeln. Der Stab I nun zeigt viel grössere Werthe der W als die Bündel, in ihm war also der Gewinn an Stromwärme grösser als der Verlust an Frictionswärme durch geringere Magnetisirung. Dagegen verhält sich der Stab II, der sogar noch bessere Bedingungen für Stromentwickelung bieten musste als der Stab I, fast

[1]) Wiedem. Ann. 20, 814 ff. (1883).

genau so wie die Bündel. Die F_2, W_2 entsprechen einem doppelt so grossen Vorgang als die F_1, W_1; die Verhältnisszahlen jedoch sind für die F durchgängig viel grösser als 2, für die W nur in einem Falle fast 2. Der Doppelcyklus hat also im Allgemeinen mehr Wärme entwickelt als das Doppelte des einfachen. Dieses steht in Beziehung zu der als Hysteresis bekannten Erscheinung.

Wenn man nämlich auf einen Körper, der remanenten Magnetismus hat, steigende und dann fallende magnetische Kraft wirken lässt, so zeigt sich, dass zu gleichen Werthen der Kraft in der abnehmenden Richtung grössere Magnetisirung des Körpers gehört als in der voraufgegangenen zunehmenden. Der Gang der Magnetisirung bleibt hinter dem der magnetisirenden Kraft zurück, und zwar in der Weise, dass jeder magnetische Zustand abhängig ist von den voraufgegangenen Zuständen. Diese als Hysteresis bezeichnete Erscheinung ist in ihrem Verlaufe analog der elastischen Nachwirkung. Geht man also von einer bestimmten magnetisirenden Kraft und bestimmter Magnetisirung aus und lässt die magnetisirende Kraft abnehmen, so besteht noch Magnetismus, auch wenn die Kraft auf Null gesunken ist; wendet man nun die Kraft in die entgegengesetzte Richtung, so fällt die Magnetisirung weiter, bis sie bei einem bestimmten negativen Werth der Kraft zu Null geworden ist. Nun wachse die negative Kraft noch ferner, die Magnetisirung ändert ihr Zeichen und steigt an.

Die zusammengehörigen Werthe der magnetisirenden Kraft und der Magnetisirung geben eine fallende Curve, die, wenn die Kräfte als Abscissen von links nach rechts positiv, die Magnetisirungen als Ordinaten von unten nach oben positiv gerechnet werden, die Kräfteaxe links vom Ursprung schneidet. Nachdem die magnetische Kraft eine bestimmte negative Grösse erreicht hat, lassen wir sie in umgekehrter Richtung zu Null ansteigen, die negative Magnetisirung wendet sich dann ebenfalls zu Null, aber nicht auf der früheren Curve, sondern auf einer neuen Curve, die rechts von ihr verläuft. Wenn die Kraft wieder durch Null geht, ist die Magnetisirung noch negativ; erst wenn die Kraft einen gewissen positiven Werth erzielt hat, wird die Magnetisirung Null. Nun geht letztere in positive Werthe über, und steigt mit steigender Kraft; hat man den Ausgangswerth der Kraft erreicht, so braucht damit freilich der Ausgangswerth der Magnetisirung nicht auch wieder erreicht zu sein, wie überhaupt die aufsteigende Curve der absteigenden nicht gleich zu sein braucht. Wir hören deshalb mit den Aenderungen der Kraft auf, wenn die aufsteigende Curve die absteigende erreicht hat. Den Punkt, wo dieses geschieht, können wir als neuen Ausgangspunkt betrachten. Da die Arbeit an jeder Stelle der Curve sich, als Product von Kraft und Magnetisirung, durch ein Flächenstück darstellt, folgt, dass das von den beiden Curven eingefasste Flächenstück die Arbeitsdifferenz zwischen der absteigenden und der aufsteigenden Magnetisirung darstellt. Da diese Differenz ein Arbeits-

verlust ist, muss sie anderweitig zu Tage treten und wir finden sie als Wärme wieder. Vollständig braucht dieser magnetische Kreisprocess nicht zu sein, denn, wie schon bemerkt, braucht die aufsteigende Curve die absteigende nicht im ursprünglichen Ausgangspunkte zu treffen. Bei Körpern jedoch mit nicht zu grosser Hysterese kann angenommen werden, dass das geschieht, namentlich wenn die Aenderungen hinlänglich langsam vor sich gehen. Alsdann haben wir es mit einem Kreisprocess zu thun, der beliebig oft wiederholt werden kann und immer in denselben Bahnen läuft. Sonst ist das nicht der Fall, sondern die Bahnen sind immer andere und winden sich spiralig um den Ursprung des Coordinatensystems.

Ist F das von den Curven umschlossene Flächenstück und wird der Kreisprocess $n$mal durchlaufen, so wäre der ganze Arbeitsverlust

16) $$\overline{A} = nF.$$

Nach einer Formel von Herrn Steinmetz soll diese Arbeit rascher wachsen als die Ausgangsmagnetisirung und zwar proportional der 1,6ten Potenz der letzteren.

In den vorhin behandelten Versuchen von Warburg und Hönig ist die hysteretische Wärme mit enthalten, und zwar in dem einfachen Cyklus, bei dem die Kraft von $+\mathfrak{H}$ bis 0 herabging und dann bis $\mathfrak{H}$ anwuchs in der Wärme W_1, in dem Doppelcyklus, bei dem die Kraft von $+\mathfrak{H}$ bis $-\mathfrak{H}$ ging und wieder zu $+\mathfrak{H}$ anstieg in der Wärme W_2. In denjenigen Fällen, welche $\frac{W_2}{W_1} > 2$ ergaben, war also der hysteretische Arbeitsverlust des Doppelcyklus verhältnissmässig grösser als der des zweimal genommenen einfachen Cyklus. In dem einen Falle, wofür $\frac{W_2}{W_1} < 2$ sich ergab, war er geringer. Indessen haben wir dieses lediglich als ein Ergebniss der besonderen Versuche anzusehen, viel mehr als Vermuthungen kann man auf diesem, trotz der ausserordentlich reichen Bearbeitung noch so unzugänglichen Gebiete nicht äussern. Es sind keine umkehrbaren Vorgänge, mit denen wir es hier zu thun haben. Ja nach den bekannten Untersuchungen G. Wiedemann's, denen zu Folge überhaupt jede erste Wärmeänderung immer in demselben Sinne auf den Magnetismus einwirkt, so dass beispielsweise der Magnetismus steigt, ob man einen Stab bei 0^0 magnetisirt und auf 100^0 erhitzt oder bei 100^0 magnetisirt und auf 0^0 abkühlt, dürfte es überhaupt kaum möglich sein, bei magnetischen Vorgängen jemals wirkliche Umkehrbarkeit zu erzielen.

Zum Schluss dieses Abschnittes sei noch eine Berechnung mitgetheilt, die Herr Stefan über die specifische Wärme magnetisirter Körper angestellt hat, wenn auch in anderer Form.

Die Feldstärke sei unveränderlich, dagegen soll die Magnetisirung zu- oder abnehmen können. In diesem Falle ist die Arbeit

$$17) \qquad dA = \frac{1}{2}\,\varepsilon_m \iiint \mathfrak{H}\, d\mathfrak{J}\, dV = \frac{1}{2}\,\varepsilon_m \mathfrak{H}\, d\overline{\mathfrak{J}},$$

wenn es sich wie früher um ein gleichmässiges Feld handelt.

Wir magnetisiren einen Körper von 0 bis zum Moment $\overline{\mathfrak{J}}$. Zugleich sorgen wir durch Zuführung oder Ableitung der Wärme dafür, dass die Temperatur constant erhalten bleibt; es ist dann diese Wärme

$$18_1) \qquad J\,Q_1 = \int_0^{\overline{\mathfrak{J}}_1} \beta\, d\overline{\mathfrak{J}}.$$

Nun führen wir den Körper weiter Wärme so lange noch zu, bis dadurch seine Magnetisirung zerstört ist. Es ist diese Wärme

$$18_2) \qquad J\,Q_2 = \int_{\overline{\mathfrak{J}}_1}^{0} \beta'\, d\overline{\mathfrak{J}} + J \int_{\vartheta_1}^{\vartheta'} c_m\, d\vartheta,$$

indem mit ϑ_1 die Ausgangstemperatur, mit ϑ' die Endtemperatur bezeichnet wird. Hierin kann das β', weil es bei verschiedenen Temperaturen zu nehmen ist, andere Werthe haben als das β in der ersten Gleichung, das nur für eine Temperatur gilt. Es ist deshalb durch Accentuirung hervorgehoben. Jetzt verschliessen wir den unmagnetischen Körper in eine Hülle, die für magnetische Kräfte ganz undurchdringlich ist und entziehen dem Körper Wärme so lange, bis seine Temperatur auf ϑ_1 gesunken ist. Indem, wie bisher, von allen sonstigen äusseren Arbeiten abgesehen wird, bekommen wir

$$18_3) \qquad J\,Q_3 = J \int_{\vartheta'}^{\vartheta_1} c\, d\vartheta.$$

Wir entfernen die Hülle und magnetisiren wieder bis zum Moment $\overline{\mathfrak{J}}$, die nöthige Wärmemenge zur Erhaltung der Temperatur wird

$$18_4) \qquad J\,Q_4 = \int_0^{\overline{\mathfrak{J}}_1} \beta\, d\overline{\mathfrak{J}}.$$

Da der Zustand des Körpers am Ende des dritten Vorganges sich in keiner Weise von dem am Anfang des ersten unterscheidet, denn der Körper ist erstens unmagnetisch und hat zweitens die Temperatur ϑ_1, so muss $Q_4 = Q_1$ sein. Es bleiben also nur die Wärmen Q_1, Q_2 und Q_3 übrig, deren Summe giebt

$$19) \quad J(Q_1 + Q_2 + Q_3) = \int_{\overline{\mathfrak{J}}_1}^{0} \beta'\, d\overline{\mathfrak{J}} + J \int_{\vartheta_1}^{\vartheta'} c_m\, d\vartheta - \mathfrak{J} \int_{\vartheta_1}^{\vartheta'} c\, d\vartheta + \int_0^{\overline{\mathfrak{J}}_1} \beta\, d\overline{\mathfrak{J}}.$$

Man kann nun nicht ohne Weiteres schliessen, dass $\beta' = \beta$ sein muss und in Folge dessen das erste und letzte Integral sich gegen-

einander aufheben werden. Es ist nämlich für umkehrbare Vorgänge ganz analog der Gleichung 10)

$$20) \qquad \beta = \frac{1}{2}\,\varepsilon_m\,\vartheta\,\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial \vartheta},$$

und β kann und wird auch von ϑ abhängen. Darf man jedoch hiervon absehen, so wird

$$21) \qquad J(Q_1 + Q_2 + Q_3) = J\int_{\vartheta_1}^{\vartheta'} c_m\,d\vartheta - J\int_{\vartheta_1}^{\vartheta'} c\,d\vartheta.$$

Die einzige nach Aussen gerichtete Arbeit, die durch die Wärme geleistet worden ist, besteht in der Entmagnetisirung. Also haben wir nach 17)

$$22_1) \qquad -\frac{1}{2}\,\varepsilon_m \int_{\bar{\mathfrak{J}}_1}^{0} \mathfrak{H}\,d\bar{\mathfrak{J}} = J\int_{\vartheta_1}^{\vartheta'} c_m\,d\vartheta - J\int_{\vartheta_1}^{\vartheta'} c\,d\vartheta.$$

Für eine andere Anfangstemperatur ϑ_2 hätten wir unter den gleichen Voraussetzungen

$$22_2) \qquad -\frac{1}{2}\,\varepsilon_m \int_{\bar{\mathfrak{J}}_2}^{0} \mathfrak{H}\,d\bar{\mathfrak{J}} = J\int_{\vartheta_2}^{\vartheta'} c_m\,d\vartheta - J\int_{\vartheta_2}^{\vartheta'} c\,d\vartheta.$$

Nennen wir die links stehenden Grössen $-A_1$ und $-A_2$, so wird

$$23) \qquad A_1 - A_2 = J\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c_m\,d\vartheta - J\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} c\,d\vartheta.$$

Ist nun $A_1 > A_2$, so wird $c_m > c$, haben wir jedoch $A_1 < A_2$, so muss $c_m < c$ angesetzt werden. Im ersten Falle ist die specifische Wärme im magnetischen Zustande des Körpers grösser als im unmagnetischen, im zweiten Falle findet das umgekehrte statt. A_1 und A_2 sind Entmagnetisirungskräfte. Für zwei Stäbe aus Eisen [1]) war für $\vartheta_1 = 273$ gefunden $A_1 = 162\,500$ bezw. $A_1 = 129\,600$, und A_2 bei $\vartheta = 273 + 529^0$ für den ersten Stab $A_2 = 108\,000$, bei $\vartheta = 273 + 287^0$ für den zweiten Stab $A_2 = 105\,000$, somit

$$A_1 - A_2 = 54\,500 \text{ für den einen Stab,}$$
$$A_1 - A_2 = 35\,000 \text{ „ „ anderen Stab.}$$

In beiden Fällen ist also $c_m > c$. Indem wir für die specifischen Wärmen Mittelwerthe zwischen den Temperaturen ϑ_1, ϑ_2 einführen, die wir mit gleichen Buchstaben bezeichnen, bekommen wir nach Einsetzung der Zahlenwerthe für $A_1 - A_2$ und für $\vartheta - \vartheta_1 = 529^0$ bezw. 287^0

$$c_m - c = 2{,}48 \times 10^{-8} \text{ für den einen Stab,}$$
$$c_m - c = 2{,}90 \times 10^{-8} \text{ „ „ anderen Stab.}$$

[1]) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität 3, 783 (1883).

Aus der Gleichung 22_1) bezw. 22_2), die wir schreiben können,

$$A_1 = J(c_m - c)(\vartheta' - \vartheta_1), \quad A_2 = J(c_m - c)(\vartheta' - \vartheta_2)$$

ergeben sich dann die Werthe von ϑ' zu $\vartheta' = 273 + 1444^0$ für den einen und $\vartheta' = 273 + 1248^0$ für den anderen Stab, bei welchen Temperaturen beide Stäbe ihre Magnetisirbarkeit völlig verloren hätten. Zu wie vielen Zweifeln diese Berechnungsweise Anlass giebt, brauche ich kaum hervorzuheben; auf einzelnes ist auch schon hingewiesen.

Da man übrigens die gleiche Berechnung auch auf dielektrische Polarisation ausdehnen kann, wird man schliessen, dass durch dielektrische Polarisirung die specifische Wärme (wir müssen sagen bei constantem Volumen) erhöht wird, falls die maximale Polarisirung mit wachsender Temperatur abnimmt, und dass sie erniedrigt wird, falls diese Arbeit mit steigender Temperatur zunimmt.

91. Energie der Elektro- und Magnetostriction.

Wir kommen jetzt zu der Betrachtung der mechanischen Verhältnisse bei Ladung und Entladung von Körpern, sowie bei Magnetisirung und Entmagnetisirung. Nach der Faraday-Maxwell'schen Theorie der Elektricität und des Magnetismus bestehen bei Anwesenheit von Elektricität oder Magnetismus überall Drucke und Spannungen, welche die Substanzen in einen Zwangzustand versetzen. Ihnen entgegen wirken die gewöhnlichen Molekularkräfte, die auch bei elastischen Zwangzuständen sich geltend machen. Der Zwang bringt innere und äussere Deformationen hervor, in Folge deren eben elastische Druckkräfte in Thätigkeit gelangen. Die ganze Deformation ist durch das Zusammenspiel der elektromagnetischen Deformationskräfte mit den elastischen Druckkräften bestimmt. Die erste vollständigere Theorie dieser als Elektro- und Magnetostriction bekannten Vorgänge rührt von Helmholtz [1]) her. Eine sehr durchgearbeitete Theorie hat dann Kirchhoff [2]) geliefert. Die Theorien von Boltzmann, Lorberg und Anderen sind in der letzteren im Wesentlichen enthalten. Doch kommt es hier namentlich auf den Energiewerth an. Die Theorie ist für die Elektro- und Magnetostriction die gleiche, da ja die dielektrische Polarisation der magnetischen entsprechen soll. Wir beschränken die Theorie, wie das bis jetzt allgemein geschehen ist, auf isotrope Substanzen; sie ist so noch schwierig genug und hier neu gegeben.

Wir benutzen alle Bezeichnungen des Abschnittes 67 des zweiten Bandes dieses Werkes und beziehen alle dort eingeführten Grössen nur auf die elastischen Druckkräfte und Deformationen, die von der Polarisirung (dielektrischen oder magnetischen) herrührenden Druckkräfte nennen wir für das Innere der Substanz p_{xx}, p_{xy}, p_{xz}, p_{yx}, p_{yy}, p_{yz}, p_{zx}, p_{zy}, p_{zz}.

[1]) Wissenschaftl. Abhandl., Bd. I, S. 810. — [2]) Wiedem. Ann. 24, 52 (1885); 25, 601 (1885).

Die gesammten Druckkräfte sind dann

$$1)\quad \begin{cases} \overline{X}_x = X_x + p_{xx}, & \overline{X}_y = X_y + p_{xy}, & \overline{X}_z = X_z + p_{xz}, \\ \overline{Y}_x = Y_x + p_{yx}, & \overline{Y}_y = Y_y + p_{yy}, & \overline{Y}_z = Y_z + p_{yz}, \\ \overline{Z}_x = Z_x + p_{zx}, & \overline{Z}_y = Z_y + p_{zy}, & \overline{Z}_z = Z_z + p_{zz}. \end{cases}$$

Die Maxwell'sche Theorie ergiebt für die Polarisirungsdrucke die Werthe nach den Gleichungen 105) des Abschnittes 88. Dabei ist jedoch auf die Elasticitätsverhältnisse, welche die Deformationen mitregeln und dadurch auch die Polarisirung beeinflussen, keine Rücksicht genommen und es ergiebt sich für isotrope Substanzen

$$2)\quad \begin{cases} p_{xx} = \dfrac{\varrho}{8\pi}(2X^2 - R^2), \\ p_{yy} = \dfrac{\varrho}{8\pi}(2Y^2 - R^2), \\ p_{zz} = \dfrac{\varrho}{8\pi}(2Z^2 - R^2); \\ p_{xy} = p_{yx} = \dfrac{\varrho}{4\pi} XY, \\ p_{yz} = p_{zy} = \dfrac{\varrho}{4\pi} YZ, \\ p_{zx} = p_{xz} = \dfrac{\varrho}{4\pi} ZX. \end{cases}$$

ϱ steht für K oder μ, die X, Y, Z, R stehen für die elektrischen oder magnetischen Kraftcomponenten oder Kräfte.

Die Helmholtz-Kirchhoff'sche Theorie kommt nun darauf hinaus, in den obigen Ausdrücken die Quadrate und Producte der Kraftcomponenten noch mit anderen Coëfficienten zu multipliciren als das Quadrat der ganzen Kraft. Demnach wird, wenn ϱ', ϱ'' neue Factoren bezeichnen, gesetzt

$$3)\quad \begin{cases} p_{xx} = \dfrac{1}{8\pi}(2\varrho'' X^2 - \varrho' R^2), \\ p_{yy} = \dfrac{1}{8\pi}(2\varrho'' Y^2 - \varrho' R^2), \\ p_{zz} = \dfrac{1}{8\pi}(2\varrho'' Z^2 - \varrho' R^2); \\ p_{xy} = p_{yx} = \dfrac{1}{4\pi}\varrho'' XY, \\ p_{yz} = p_{zy} = \dfrac{1}{4\pi}\varrho'' YZ, \\ p_{zx} = p_{xz} = \dfrac{1}{4\pi}\varrho'' ZX. \end{cases}$$

Die neuen Coëfficienten hängen von der Natur der Substanz ab und sind in folgender Weise definirt. Sie sind aber zunächst durch drei andere Constanten $\varkappa$, $\varkappa'$, $\varkappa''$ bestimmt mittelst der Beziehungen

$$4_1) \qquad \mathfrak{L}'' = 1 + 4\pi\varkappa + \frac{4\pi\varkappa''}{2}, \quad \mathfrak{L}' = 1 + 4\pi\varkappa - 4\pi\varkappa'.$$

Mit diesen Constanten aber hat es folgende Bewandtniss.

Wir haben gesehen, dass man ohne Rücksicht auf Deformationen die Magnetisirung an jeder Stelle proportional setzt der daselbst in Richtung der Magnetisirung wirkenden magnetisirenden Kraft. Dieses behält Kirchhoff bei für die drei Hauptdilationsrichtungen. Nennt man λ_1, λ_2, λ_3 die drei Hauptdilationen, ξ, η, ζ die drei Axen der Hauptdilatationen, Ξ, H, Z die Kraftcomponenten in Richtung dieser Axen, so setzt Kirchhoff für die Magnetisirungscomponenten in Richtung dieser Axen

$$5) \qquad \begin{cases} \mathfrak{J}_\xi = [\varkappa - \varkappa'(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) - \varkappa''\lambda_1]\,\Xi, \\ \mathfrak{J}_\eta = [\varkappa - \varkappa'(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) - \varkappa''\lambda_2]\,H, \\ \mathfrak{J}_\zeta = [\varkappa - \varkappa'(\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3) - \varkappa''\lambda_3]\,Z. \end{cases}$$

Durch diese Gleichungen also sind die $\varkappa$, $\varkappa'$, $\varkappa''$ definirt. $\varkappa$ ist unabhängig von den Deformationen und steht für den gewöhnlichen Factor, der die Magnetisirung der magnetisirenden Kraft proportional macht. $\varkappa'$, $\varkappa''$ dienen zur Berücksichtigung der Deformation, und zwar $\varkappa'$ zu der der Volumendeformation, $\varkappa''$ zu der der Längendeformation. Für Flüssigkeiten, welche fast incompressibel sind, entfällt wegen $\lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 = 0$ das mit $\varkappa'$ multiplicirte Glied, für Gase, die nur Volumendeformation haben, das mit $\varkappa''$ multiplicirte.

Die Umrechnung für ein beliebiges Axensystem ergiebt nun nach bekannten Methoden und unter Berücksichtigung der Ausdrücke, welche die Elasticitätslehre für den Zusammenhang zwischen den Hauptdilatationen und den relativen Verrückungen nach beliebigen Richtungen kennen lehrt:

$$6) \qquad \begin{cases} \mathfrak{J}_x = a_{xx}\Xi + a_{xy}H + a_{xz}Z, \\ \mathfrak{J}_y = a_{yx}\Xi + a_{yy}H + a_{yz}Z, \\ \mathfrak{J}_z = a_{zx}\Xi + a_{zy}H + a_{zz}Z \end{cases}$$

und darin ist

$$7) \qquad \begin{cases} a_{xx} = \varkappa - \varkappa'\left(\dfrac{\partial v_x}{\partial x} + \dfrac{\partial v_y}{\partial y} + \dfrac{\partial v_z}{\partial z}\right) - \varkappa''\dfrac{\partial v_x}{\partial x}, \\ a_{yy} = \varkappa - \varkappa'\left(\dfrac{\partial v_x}{\partial x} + \dfrac{\partial v_y}{\partial y} + \dfrac{\partial v_z}{\partial z}\right) - \varkappa''\dfrac{\partial v_y}{\partial y}, \\ a_{zz} = \varkappa - \varkappa'\left(\dfrac{\partial v_x}{\partial x} + \dfrac{\partial v_y}{\partial y} + \dfrac{\partial v_z}{\partial z}\right) - \varkappa''\dfrac{\partial v_z}{\partial z}, \end{cases}$$

$$7)\quad \begin{cases} a_{xy} = a_{yx} = -\dfrac{\varkappa''}{2}\left(\dfrac{\partial v_x}{\partial y} + \dfrac{\partial v_y}{\partial x}\right), \\ a_{yz} = a_{zy} = -\dfrac{\varkappa''}{2}\left(\dfrac{\partial v_y}{\partial z} + \dfrac{\partial v_z}{\partial y}\right), \\ a_{zx} = a_{xz} = -\dfrac{\varkappa''}{2}\left(\dfrac{\partial v_z}{\partial x} + \dfrac{\partial v_x}{\partial z}\right). \end{cases}$$

Es ist von Magnetisirung gesprochen, die Gleichungen sollen allgemein gelten, bei dielektrischer Polarisirung sind die $\mathfrak{Z}$ die Componenten dieser Polarisirung. Die v_x, v_y, v_z sind wie in Abschnitt 89 unter d) die Componenten der elastischen Verrückungen.

Ohne Berücksichtigung der Deformation haben wir

$$8)\quad \mathfrak{L}' = \mathfrak{L}'' = 1 + 4\pi\varkappa = \mathfrak{L},$$

also bedeuten in diesem Falle $\mathfrak{L}'$ und $\mathfrak{L}''$ die Dielektricitätsconstante K, bezw. die magnetische Inductionsconstante μ. Mit Berücksichtigung der Deformation haben wir

$$4_2)\quad \mathfrak{L}'' = \mathfrak{L} + \frac{4\pi\varkappa''}{2}, \quad \mathfrak{L}' = \mathfrak{L} - 4\pi\varkappa',$$

wo also $\mathfrak{L}$ steht für K oder μ. Für incompressible Flüssigkeiten wird

$$9)\quad \mathfrak{L}'' = \mathfrak{L} + \frac{4\pi\varkappa''}{2}, \quad \mathfrak{L}' = \mathfrak{L},$$

für Gase

$$10)\quad \mathfrak{L}'' = \mathfrak{L}, \quad \mathfrak{L}' = \mathfrak{L} - 4\pi\varkappa'.$$

Wir haben nun die Energie der ganzen Deformation zu bilden. Der Elasticitätslehre zu Folge ist sie für Raumeinheit, wenn sie mit (E_1) bezeichnet wird,

$$11)\quad \begin{aligned}(E_1) = {} & (X_x + p_{xx})\frac{\partial v_x}{\partial x} + (Y_y + p_{yy})\frac{\partial v_y}{\partial y} + (Z_z + p_{zz})\frac{\partial v_z}{\partial z} \\ & + (X_y + p_{xy})\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right) + (Y_z + p_{yz})\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right) \\ & + (Z_x + p_{zx})\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}\right).\end{aligned}$$

Uns interessirt vor allem die Energie der Polarisirung, die (E_{p_1}) heissen soll. Diese also ist

$$12)\quad \begin{aligned}(E_{p_1}) = {} & p_{xx}\frac{\partial v_x}{\partial x} + p_{yy}\frac{\partial v_y}{\partial y} + p_{zz}\frac{\partial v_z}{\partial z} + p_{xy}\left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y}\right) \\ & + p_{yz}\left(\frac{\partial v_z}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial z}\right) + p_{zx}\left(\frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x}\right),\end{aligned}$$

also nach den Gleichungen unter 3)

$$13)\ (E_{p_1}) = \frac{\mathfrak{P}''}{4\pi}\left[X^2\frac{\partial v_x}{\partial x} + Y^2\frac{\partial v_y}{\partial y} + Z^2\frac{\partial v_z}{\partial z} + XY\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right)\right.$$
$$\left. + YZ\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right) + ZX\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}\right)\right] - \frac{\mathfrak{P}'}{8\pi}\left[\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right]R^2,$$

und für einen Raum V

$$14)\qquad E_{p_1} = \iiint\frac{\mathfrak{P}''}{4\pi}\left[X^2\frac{\partial v_x}{\partial x} + Y^2\frac{\partial v_y}{\partial y} + Z^2\frac{\partial v_z}{\partial z}\right.$$
$$\left. + XY\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right) + YZ\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right) + ZX\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}\right)\right]dV$$
$$- \iiint\frac{\mathfrak{P}'}{8\pi}\left[\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right]R^2\,dV.$$

Wenn auf der Oberfläche des Raumes besondere Drucke nicht wirken, bleibt diese Energie die einzige. Sind jedoch solche Drucke vorhanden, so hat man noch eine zweite Art von Energie zu berücksichtigen, welche die Oberflächenenergie darstellt, und die, wie in sehr einfacher Rechnung nachgewiesen werden kann, sich darstellt durch

$$15)\ E_{p_2} = -\iint\frac{\mathfrak{P}''}{4\pi}(Xv_x + Yv_y + Zv_z)N_a\,dO + \iint\frac{\mathfrak{P}'}{8\pi}v_{n_a}R^2\,dO.$$

N_a bedeutet die an dO senkrecht nach Aussen angreifende Kraft, v_{n_a} die Verrückung von dO senkrecht nach Aussen.

Die Oberflächenenergie ist hiernach für die Einheit der Oberfläche

$$16_1)\quad (E_{p_2}) = -\frac{\mathfrak{P}''}{4\pi}N_a(Xv_x + Yv_y + Zv_z) + \frac{\mathfrak{P}'}{8\pi}v_{n_a}R^2,$$

oder indem die Grösse der ganzen Verrückung mit v bezeichnet wird,

$$16_2)\qquad (E_{p_2}) = -\frac{\mathfrak{P}''}{4\pi}RN_a v\cos(v,R) + \frac{\mathfrak{P}'}{8\pi}v_{n_a}R^2.$$

Es sei die Oberfläche O eine Niveaufläche, so verläuft R in Richtung von n_a und ist gleich N_a, also wird $v\cos(v,R) = v_{n_a}$ und wir erhalten, wenn wir für diesen Fall E einmal überstreichen,

$$17)\qquad (\overline{E}_{p_2}) = -\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}R^2v_{n_a}.$$

Es sei die Oberfläche eine Kraftfläche, so ist $N_a = 0$, und es bleibt, indem für diesen Fall E zweimal überstrichen wird,

$$18)\qquad (\overline{\overline{E}}_{p_2}) = +\frac{\mathfrak{P}'}{8\pi}R^2v_{n_a}.$$

In beiden Fällen also ist die Oberflächenenergie proportional dem Quadrat der ganzen Kraft und proportional der normalen Verrückung. Zugleich ist

$$19)\quad 2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}' = \mathfrak{P} + 4\pi\varkappa'' + 4\pi\varkappa',\quad \mathfrak{P}' = \mathfrak{P} - 4\pi\varkappa'.$$

In der vereinfachten Maxwell'schen Theorie wird $\varkappa'' = \varkappa' = 0$ gesetzt, alsdann sind die beiden Energien *c. p.* einander absolut gleich, die Arbeiten, denen sie entsprechen, sind dann entgegengerichtet, die eine ist die Arbeit einer Spannung, die andere die eines Druckes. Ihr gemeinschaftlicher absoluter Werth ist $\frac{\mathfrak{L}}{8\pi} R^2 v_{n_a}$.

Wir können die Gesammtenergie noch in anderer Weise darstellen.

Bilden wir nämlich die Componenten P_x, P_y, P_z der relativen Drucke, so wird beispielsweise

$$P_x = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} = \frac{\mathfrak{L}''}{4\pi}\left[X\left(\frac{\partial X}{\partial x} + \frac{\partial Y}{\partial y} + \frac{\partial Z}{\partial z}\right) + X\frac{\partial X}{\partial x} + Y\frac{\partial X}{\partial y} + Z\frac{\partial X}{\partial z}\right] - \frac{\mathfrak{L}'}{4\pi} R\frac{\partial R}{\partial x}.$$

Haben die Kräfte, wie wir annehmen, ein Potential, so dass $\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \frac{\partial X}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial x}$ ist, so geben die drei letzten Glieder in der eckigen Klammer

$$X\frac{\partial X}{\partial x} + Y\frac{\partial X}{\partial y} + Z\frac{\partial X}{\partial z} = X\frac{\partial X}{\partial x} + Y\frac{\partial Y}{\partial x} + Z\frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{1}{2}\frac{\partial R^2}{\partial x},$$

also wird zugleich wegen Gleichung 20) in Abschnitt 88

$$20)\quad \begin{cases} P_x = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} = \varepsilon\mathfrak{L}'' X\varrho + \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}') R\frac{\partial R}{\partial x}, \\ P_y = \frac{\partial p_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial z} = \varepsilon\mathfrak{L}'' Y\varrho + \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}') R\frac{\partial R}{\partial y}, \\ P_z = \frac{\partial p_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = \varepsilon\mathfrak{L}'' Z\varrho + \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}') R\frac{\partial R}{\partial z}. \end{cases}$$

In Leitern sind, wenn Gleichgewicht vorhanden ist, die Kräfte X, Y, Z Null, in ihnen besteht keine Polarisirung. In Nichtleitern können wir von Ladungen absehen, alsdann wird

$$21)\quad \begin{cases} P_x = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{xz}}{\partial z} = \frac{\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}'}{8\pi}\frac{\partial R^2}{\partial x}, \\ P_y = \frac{\partial p_{yx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial z} = \frac{\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}'}{8\pi}\frac{\partial R^2}{\partial y}, \\ P_z = \frac{\partial p_{zx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z} = \frac{\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}'}{8\pi}\frac{\partial R^2}{\partial z}. \end{cases}$$

In isotropen Magneten ist überhaupt $\varrho = 0$, also gelten diese Gleichungen auch für magnetische Polarisirung.

Die Componenten des relativen ganzen Druckes haben also ein Potential

$$P = \frac{\mathfrak{L}' - \mathfrak{L}''}{8\pi} R^2.$$

Bilden wir jetzt die Arbeit δA dieser relativen Drucke für irgend welche Verrückungen δx, δy, δz, so wird

$$22_1) \qquad \delta A = -\iiint (P_x \delta x + P_y \delta y + P_z \delta z)\, dV,$$

also besteht die Arbeit aus zwei Theilen und sie ist gleich

$$22_2) \qquad \delta A = -\iiint \varepsilon \mathfrak{L}'' \varrho (X \delta x + Y \delta y + Z \delta z)\, dV$$
$$-\frac{1}{8\pi} \iiint (\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}') \left(\frac{\partial R^2}{\partial x} \delta x + \frac{\partial R^2}{\partial y} \delta y + \frac{\partial R^2}{\partial z} \delta z \right) dV.$$

Der erste Theil kann als Arbeit bei der Deformirung der Elektricität bezw. des Magnetismus, der zweite als Arbeit bei der Deformirung des Körpers bezeichnet werden. Die Energie wäre

$$23) \qquad E_p = +\iiint \varepsilon \mathfrak{L}'' \varrho (X v_x + Y v_y + Z v_z)\, dV$$
$$+\frac{1}{8\pi} \iiint (\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}') \left(\frac{\partial R^2}{\partial x} v_x + \frac{\partial R^2}{\partial y} v_y + \frac{\partial R^2}{\partial z} v_z \right) dV.$$

Wenn man für ϱ seinen bekannten Werth einsetzt, ergiebt eine einfache Rechnung hieraus

$$24) \qquad E_p = E_{p_1} + E_{p_2},$$

woselbst E_{p_1} und E_{p_2} die durch die Gleichungen 14) und 15) festgestellten Werthe haben. Da

$$25) \qquad \mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}' = 2\pi (\varkappa'' + 2\varkappa')$$

ist, fällt in der vereinfachten Maxwell'schen Theorie der zweite Theil der Energie fort, es bleibt nur der erste bestehen, der eben die Arbeit bei Verrückung der Elektricität oder des Magnetismus darstellt und zu bekannten Ausdrücken führt.

Enthält der betreffende Raum nirgend freie oder wahre Ladung von Elektricität oder Magnetismus, so dass ϱ überall innerhalb V und auf der Oberfläche Null ist, so ergiebt sich

$$26) \quad E_p = -\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}') \iiint \left(\frac{\partial R^2}{\partial x} v_x + \frac{\partial R^2}{\partial y} v_y + \frac{\partial R^2}{\partial z} v_z \right) dV$$
$$= -\frac{1}{8\pi} (\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}') \iint R^2 v_{n_a} dO + \frac{\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}'}{8\pi} \iiint R^2 \left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} \right) dV.$$

Der erste Theil stellt die Energie der Verrückung der Oberflächenpunkte, der zweite die Energie der Compression der Raumelemente dar.

Zur Vervollständigung der Theorie geben wir noch die Bedingungen an der Oberfläche O an. Stösst diese Oberfläche überall an ein anderes isotropes Medium, für das die betreffenden Grössen durch Hinzufügung des Index 0 (oben oder unten) bezeichnet werden sollen, so wird

27)
$$\begin{cases} p^{(0)}_{xx} = \dfrac{1}{8\pi}\,(2\,\mathfrak{L}''_0\,X_0^2 - \mathfrak{L}'_0 R_0^2), \\ p^{(0)}_{yy} = \dfrac{1}{8\pi}\,(2\,\mathfrak{L}''_0\,Y_0^2 - \mathfrak{L}'_0 R_0^2), \\ p^{(0)}_{zz} = \dfrac{1}{8\pi}\,(2\,\mathfrak{L}''_0\,Z_0^2 - \mathfrak{L}'_0 R_0^2), \\ p^{(0)}_{xy} = p^{(0)}_{yx} = \dfrac{1}{4\pi}\,\mathfrak{L}''_0\,X_0\,Y_0, \\ p^{(0)}_{yz} = p^{(0)}_{zy} = \dfrac{1}{4\pi}\,\mathfrak{L}''_0\,Y_0\,Z_0, \\ p^{(0)}_{zx} = p^{(0)}_{xz} = \dfrac{1}{4\pi}\,\mathfrak{L}''_0\,Z_0\,X_0. \end{cases}$$

An der Oberfläche sind nun die normal wirkenden Druckcomponenten an der inneren Seite

28)
$$\begin{cases} p_{nx} = p_{xx}\cos(n_a, x) + p_{xy}\cos(n_a, y) + p_{xz}\cos(n_a, z), \\ p_{ny} = p_{yx}\cos(n_a, x) + p_{yy}\cos(n_a y) + p_{yz}\cos(n_a, z), \\ p_{nz} = p_{zx}\cos(n_a, x) + p_{zy}\cos(n_a, y) + p_{zz}\cos(n_a, z), \end{cases}$$

und an der äusseren Seite, weil die Normale n_a der Normale n_i entgegenläuft,

29)
$$\begin{cases} p^{(0)}_{nx} = -\,p^{(0)}_{xx}\cos(n_a, x) - p^{(0)}_{xy}\cos(n_a, y) - p^{(0)}_{xz}\cos(n_a, z), \\ p^{(0)}_{ny} = -\,p^{(0)}_{yx}\cos(n_a, x) - p^{(0)}_{yy}\cos(n_a, y) - p^{(0)}_{yz}\cos(n_a, z), \\ p^{(0)}_{nz} = -\,p^{(0)}_{zx}\cos(n_a, x) - p^{(0)}_{zy}\cos(n_a, y) - p^{(0)}_{zz}\cos(n_a, z). \end{cases}$$

Der ganze Druck habe zu Componenten P_{nx}, P_{ny}, P_{nz}, so muss also sein

30_1)
$$\begin{cases} P_{nx} = p_{nx} + p^{(0)}_{nx} = (p_{xx} - p^{(0)}_{xx})\cos(n_a, x) \\ \quad + (p_{xy} - p^{(0)}_{xy})\cos(n_a, y) + (p_{xz} - p^{(0)}_{xz})\cos(n_a, z), \\ P_{ny} = p_{ny} + p^{(0)}_{ny} = (p_{yx} - p^{(0)}_{yx})\cos(n_a, x) \\ \quad + (p_{yy} - p^{(0)}_{yy})\cos(n_a, y) + (p_{yz} - p^{(0)}_{yz})\cos(n_a, z), \\ P_{nz} = p_{nz} + p^{(0)}_{nz} = (p_{zx} - p^{(0)}_{zx})\cos(n_a, x) \\ \quad + (p_{zy} - p^{(0)}_{zy})\cos(n_a, y) + (p_{zz} - p^{(0)}_{zz})\cos(n_a, z). \end{cases}$$

Hierin sind die Werthe der p einzusetzen. Man bekommt nun beispielsweise für p_{nx}

$$p_{nx} = \frac{\mathfrak{L}''}{4\pi}\,X[X\cos(n_a, x) + Y\cos(n_a, y) + Z\cos(n_a, z)] - \frac{\mathfrak{L}'}{8\pi}\,R^2\cos(n_a, x),$$

oder indem man die Kraftcomponenten in Richtung der Normale mit N_a bezeichnet

$$30_2)\qquad \begin{cases} p_{nx} = \dfrac{\mathfrak{P}''}{4\pi} X N_n - \dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi} R^2 \cos(n_n, x), \\ p_{ny} = \dfrac{\mathfrak{P}''}{4\pi} Y N_n - \dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi} R^2 \cos(n_n, y), \\ p_{nz} = \dfrac{\mathfrak{P}''}{4\pi} Z N_n - \dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi} R^2 \cos(n_n, z), \end{cases}$$

Gleichungen, die man auch durch Integration der Beziehungen unter 20) hätte ableiten können.

Diese Gleichungen gelten überall innerhalb des betreffenden Körpers, sie stellen die Componenten der Druckkräfte dar, welche senkrecht zu irgend einer Fläche wirken. Ist diese Fläche Niveaufläche der elektrischen bezw. magnetischen Kräfte, so haben wir $R = N_n$, $R\cos(n_n, x) = X$, somit indem wir für diesen Fall die p einmal überstreichen

$$31)\qquad \begin{cases} \bar{p}_{nx} = \left(\dfrac{\mathfrak{P}''}{4\pi} - \dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi}\right) R^2 \cos(n_n, x), \\ \bar{p}_{ny} = \left(\dfrac{\mathfrak{P}''}{4\pi} - \dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi}\right) R^2 \cos(n_n, y), \\ \bar{p}_{nz} = \left(\dfrac{\mathfrak{P}''}{4\pi} - \dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi}\right) R^2 \cos(n_n, z), \end{cases}$$

n_n deutet hier die Richtung der elektrischen bezw. magnetischen Kraft, also die der Kraftlinien, an. Da wir für den ganzen Druck haben

$$32)\quad p = \sqrt{\bar{p}_{nx}^2 + \bar{p}_{ny}^2 + \bar{p}_{nz}^2} = \frac{1}{4\pi}\left(\mathfrak{P}'' - \frac{\mathfrak{P}'}{2}\right) R^2 = \frac{1}{8\pi}(2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}') R^2,$$

so ist dieser ganze Druck in Richtung einer Kraftlinie proportional dem Quadrate der elektrischen bezw. magnetischen Kraft.

Weiter nehmen wir als Fläche eine Kraftfläche. Senkrecht zu einer solchen wirkt keine elektrische bezw. magnetische Kraft, so dass $N_n = 0$ ist, und es bleibt, wenn wir jetzt die p doppelt überstreichen,

$$33)\qquad \begin{cases} \bar{\bar{p}}_{nx} = -\dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi} R^2 \cos(n_n, x), \\ \bar{\bar{p}}_{ny} = -\dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi} R^2 \cos(n_n, y), \\ \bar{\bar{p}}_{nz} = -\dfrac{\mathfrak{P}'}{8\pi} R^2 \cos(n_n, z), \end{cases}$$

so dass die ganze Kraft wird

$$34)\qquad \bar{\bar{p}} = \sqrt{\bar{\bar{p}}_{nx}^2 + \bar{\bar{p}}_{ny}^2 + \bar{\bar{p}}_{nz}^2} = -\frac{\mathfrak{P}'}{8\pi} R^2,$$

und es wirkt quer zu den Kraftlinien ein Druck wiederum proportional dem Quadrat der elektrischen bezw. magnetischen Kraft.

Diese beiden Drucke in den Kraftlinien und senkrecht zu ihnen, sind in der Maxwell'schen Theorie, woselbst die Deformationen nicht in Rücksicht gezogen sind, weil wir in dieser haben

$$\varrho'' - \frac{\varrho'}{2} = \frac{\varrho}{2},$$

beide absolut einander gleich, nämlich, wie die entsprechenden Verrückungsenergien, gleich $\frac{\varrho}{8\pi} R^2$ bezw. $-\frac{\varrho}{8\pi} R^2$, aber von entgegengesetztem Zeichen. Es herrscht also nach dieser Theorie längs den Kraftlinien eine Spannung, indem sich diese zusammenzuziehen suchen und durch die Kräfte gespannt gehalten werden. Quer zu ihnen besteht ein der Spannung gleich grosser Druck, sie streben aus einander zu gehen und werden zusammen gehalten. Ausserhalb dieser Theorie ist zu Folge der Gleichungen unter 19)

$$35) \quad \begin{cases} p = \frac{\varrho}{8\pi} R^2 + \frac{\varkappa'' + \varkappa'}{2} R^2, \\ \bar{\bar{p}} = -\frac{\varrho}{8\pi} R^2 + \frac{\varkappa'}{2} R^2. \end{cases}$$

Diese Grössen sind einander nicht mehr absolut gleich, sie brauchen nicht einmal entgegengesetztes Zeichen zu haben.

Uebrigens ist dann

$$36) \quad \begin{cases} (\bar{E}_{p_\varepsilon})\, d\,O = -\bar{p}\, v_{n_a}\, d\,O = -\bar{p}\, \Delta V, \\ (\bar{\bar{E}}_{p_\varepsilon})\, d\,O = -\bar{\bar{p}}\, v_{n_a}\, d\,O = -\bar{p}\, \Delta V, \end{cases}$$

wo ΔV eine Volumenänderung bedeutet; das entspricht der früher immer in Rechnung gezogenen Arbeit $d\,W = p\,dv$, welche also hier für Niveauflächen und Kraftflächen stattfindet.

Die Werthe der p_{nx}, p_{ny}, p_{nz} für das zweite Medium erhalten wir durch Beifügung des Index (0). Demnach haben wir, um wieder auf die an der Oberfläche des betreffenden Körpers zu erfüllende Bedingung zu kommen,

$$37) \quad \begin{cases} P_{nx} = \frac{\varrho''}{4\pi} X N_a - \frac{\varrho_0''}{4\pi} X_0 N_a^{(0)} - \left(\frac{\varrho'}{8\pi} R^2 - \frac{\varrho_0'}{8\pi} R_0^2\right) \cos(n_a, x), \\ P_{ny} = \frac{\varrho''}{4\pi} Y N_a - \frac{\varrho_0''}{4\pi} Y_0 N_a^{(0)} - \left(\frac{\varrho'}{8\pi} R^2 - \frac{\varrho_0'}{8\pi} R_0^2\right) \cos(n_a, y), \\ P_{nz} = \frac{\varrho''}{4\pi} Z N_a - \frac{\varrho_0''}{4\pi} Z_0 N_a^{(0)} - \left(\frac{\varrho'}{8\pi} R^2 - \frac{\varrho_0'}{8\pi} R_0^2\right) \cos(n_a, z). \end{cases}$$

Die P können von vornherein gegebene Werthe haben. Ferner bestehen zwischen den Kräften zu beiden Seiten der Oberfläche die in Abschnitt 88 unter 19) bis 30) zusammengestellten Bedingungen. Die

Gleichungen unter 37) wiederholen sich für jede Fläche, von der der betrachtete Körper etwa begrenzt ist.

Für den ganzen beiderseitigen Druck normal zur Oberfläche haben wir

$$P_n = \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{P}'' X N_a - \mathfrak{P}_0'' X_0 N_a^{(0)}) \cos(n_a, x)$$
$$+ \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{P}'' Y N_a - \mathfrak{P}_0'' Y_0 N_a^{(0)}) \cos(n_a, y)$$
$$+ \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{P}'' Z N_a - \mathfrak{P}_0'' Z_0 N_a^{(0)}) \cos(n_a, z)$$
$$- \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{P}' R^2 - \mathfrak{P}_0' R_0^2),$$

oder

38) $$P_n = \frac{1}{4\pi}(\mathfrak{P}'' N_a^2 - \mathfrak{P}_0'' N_a^{(0)2}) - \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{P}' R^2 - \mathfrak{P}_0' R_0^2).$$

Für dielektrische Polarisirung ziehen wir zwei Fälle in Betracht.

1. Innerhalb eines unbeschränkten Dielektricums, z. B. Luft, befinde sich ein geladener Leiter. Wir untersuchen zunächst den Polarisirungszustand des Dielektricums. Die eine begrenzende Fläche befindet sich in der Unendlichkeit und kommt nicht in Betracht, die andere ist die Oberfläche des geladenen Leiters. Innerhalb dieses Leiters sind Kräfte nicht vorhanden und also auch keine Polarisirungsdrucke, es bleiben also nur die Glieder ohne den Index (0) stehen. Da ferner die Leiterfläche Niveaufläche ist, gehen die Werthe für P_{nx}, P_{ny}, P_{nz} über in die $\bar{p}_{nx}$, $\bar{p}_{ny}$, $\bar{p}_{nz}$, welche durch die Gleichungen unter 31) ermittelt sind. Von diesem Ergebniss haben wir schon früher (S. 277) Gebrauch gemacht.

Wir verfolgen dieses Problem genauer für einen besonderen Fall, nämlich es soll nur ein Leiter vorhanden sein und er soll Kugelform haben. Sein Radius sei r_0, seine wahre Ladung e, so ist für irgend eine Stelle ausserhalb dieser Kugel bekanntlich

$$U = \varepsilon \frac{e}{r},$$

woselbst r den Abstand dieser Stelle von der Mitte der Kugel bedeutet.

Den Ursprung des Coordinatensystems verlegen wir in diese Mitte der Kugel, es ist dann weiter ausserhalb der Kugel

39) $$X = \varepsilon \frac{e}{r}\frac{x}{r}, \quad Y = \varepsilon \frac{e}{r^2}\frac{y}{r}, \quad Z = \varepsilon \frac{e}{r^2}\frac{z}{r}, \quad R = \varepsilon \frac{e}{r^2}.$$

Nunmehr geben die Gleichungen 20)

40)
$$\begin{cases} P_x = -\varepsilon^2 e^2 \dfrac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\pi r^3} \dfrac{x}{r}, \\ P_y = -\varepsilon^2 e^2 \dfrac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\pi r^3} \dfrac{y}{r}, \\ P_z = -\varepsilon^2 e^2 \dfrac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\pi r^3} \dfrac{z}{r}. \end{cases}$$

Es ist aber, indem die Kirchhoff'schen Elektricitätsconstanten mit $\overline{K}$ und $\overline{\Theta}$ bezeichnet werden, allgemein für isotrope Körper (Bd. II, S. 276)

41)
$$\begin{cases} P_x = \overline{K}\left(\Delta v_x + (1 + 2\overline{\Theta}) \dfrac{\partial \tau}{\partial x}\right), \\ P_y = \overline{K}\left(\Delta v_y + (1 + 2\overline{\Theta}) \dfrac{\partial \tau}{\partial y}\right), \\ P_z = \overline{K}\left(\Delta v_z + (1 + 2\overline{\Theta}) \dfrac{\partial \tau}{\partial z}\right). \end{cases}$$

Δ steht für die bekannte Laplace'sche Operation, τ ist die räumliche Dilatation

$$\tau = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}.$$

Da hier alle Grössen nur von r abhängen können, muss sein

$$v_x = \varphi \frac{x}{r}, \quad v_y = \varphi \frac{y}{r}, \quad v_z = \varphi \frac{z}{r},$$

woselbst φ die elastische Verschiebung in Richtung vom Kugelmittelpunkt fort bedeutet. Demnach wird beispielsweise

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} = \frac{x^2}{r^2} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \varphi \frac{1}{r} - \varphi \frac{x^2}{r^3}, \quad \frac{\partial v_x}{\partial y} = \frac{xy}{r^2} \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \varphi \frac{xy}{r^3},$$

$$\frac{\partial v_x}{\partial z} = \frac{xz}{r^2} \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \varphi \frac{xz}{r^3},$$

also weiter

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} = \left(\frac{3x}{r^2} - \frac{3x^3}{r^4}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{x^3}{r^3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - 3 \frac{x}{r^3} \varphi + \frac{3x^3}{r^5} \varphi,$$

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} = \left(\frac{x}{r^2} - \frac{3xy^2}{r^4}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{xy^2}{r^3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - \frac{x}{r^3} \varphi + \frac{3xy^2}{r^5} \varphi,$$

$$\frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = \left(\frac{x}{r^2} - \frac{3xz^2}{r^4}\right) \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{xz^2}{r^3} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - \varphi \frac{x}{r^3} + \frac{3xz^2}{r^5} \varphi.$$

Die Summe giebt wegen $r^2 = x^2 + y^2 + z^2$

$$\Delta v_x = \frac{2x}{r^2} \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{x}{r} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - 2 \frac{x}{r^3} \varphi = \frac{x}{r}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{2}{r^2} \varphi\right),$$

und ebenso ist

$$\frac{\partial \tau_y}{\partial y} = \frac{2y}{r^2}\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{y}{r}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - 2\frac{y}{r^3}\varphi = \frac{y}{r}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{2}{r^2}\varphi\right),$$

$$\frac{\partial \tau_z}{\partial z} = \frac{2z}{r^2}\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{z}{r}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} - 2\frac{z}{r^3}\varphi = \frac{z}{r}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{2}{r^2}\varphi\right).$$

Da wir nun weiter haben

$$\frac{\partial \tau}{\partial x} = \frac{\partial \tau}{\partial r}\frac{x}{r}, \quad \frac{\partial \tau}{\partial y} = \frac{\partial \tau}{\partial r}\frac{y}{r}, \quad \frac{\partial \tau}{\partial z} = \frac{\partial \tau}{\partial r}\frac{z}{r},$$

so führen die drei Gleichungen für die P nur zu einer Beziehung, nämlich

$$-\varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\pi r^5} = \bar{K}\left(\frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{2}{r^2}\varphi + (1 + 2\bar{\Theta})\frac{\partial \tau}{\partial r}\right).$$

Hierin ist noch

$$42) \qquad \tau = \frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{2\varphi}{r}, \quad \frac{\partial \tau}{\partial r} = \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} + \frac{2}{r}\frac{\partial \varphi}{\partial r} - \frac{2}{r^2}\varphi,$$

so dass die vorstehende Gleichung übergeht in

$$-\varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\pi r^5} = 2\bar{K}(1 + \bar{\Theta})\frac{\partial \tau}{\partial r},$$

woraus dann folgt

$$43) \qquad \tau = C + \varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi 2\bar{K}(1 + \bar{\Theta})}\frac{1}{r^4}.$$

C ist eine Integrationsconstante. Da wir ferner haben

$$44) \qquad \tau = \frac{\partial \varphi}{\partial r} + 2\frac{\varphi}{r} = \frac{1}{r^2}\frac{\partial r^2 \varphi}{\partial r},$$

so folgt weiter

$$45) \quad \varphi = \frac{1}{r^2}\left(C' + \frac{Cr^3}{3} - \varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\frac{1}{2\bar{K}(1 + \bar{\Theta})}\frac{1}{r}\right).$$

C' ist die neue Integrationsconstante. In der Unendlichkeit würde φ unendlich werden, was nicht zulässig ist, also muss $C = 0$ sein. Der Werth von C' hängt davon ab, wie beschaffen wir den Leiter annehmen.

Der Leiter sei erstens absolut starr, so muss für $r = r_0$ die elastische Verschiebung $\varphi = 0$ sein, also hätten wir für diesen Fall

$$C' = +\varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\frac{1}{2\bar{K}(1 + \bar{\Theta})}\frac{1}{r_0},$$

und es wäre

$$46) \qquad \varphi = \frac{1}{r^2}\varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\frac{1}{2\bar{K}(1 + \bar{\Theta})}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right).$$

Da hiernach φ sowohl für $r = r_0$ als für $r = \infty$ gleich Null ist, muss es an irgend welchen Stellen ein Maximum haben. Diese liegen auf einer Kugelfläche vom Radius $\frac{3}{2}r_0$, also um einen halben Radius

vom Leiter entfernt, gleichgültig, um welches Dielektricum es sich handelt; die elastische Verschiebung ist dort

$$47) \qquad (\varphi) = + \frac{4}{27 r_0^4} \varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}.$$

Die Energie im Dielektricum für die Volumeneinheit berechnen wir nach Gleichung 13). Ersetzen wir darin X, Y, Z durch die ihnen hier zukommenden Werthe $R\frac{x}{r}$, $R\frac{y}{r}$, $R\frac{z}{r}$ und ebenso v_x, v_y, v_z durch $\varphi\frac{x}{r}$, $\varphi\frac{y}{r}$, $\varphi\frac{z}{r}$, woselbst φ nur von r abhängt, so geht nach leichter Zwischenrechnung der Factor von $\mathfrak{P}''$ über in $\frac{\partial\varphi}{\partial r} R^2$, während der Klammerfactor von $\mathfrak{P}'$ die Grösse τ bedeutet, somit haben wir

$$48_1) \qquad (E_{p_1}) = \frac{1}{8\pi}\left(2\mathfrak{P}''\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \mathfrak{P}'\tau\right) R^2,$$

oder nach Gleichung 42)

$$48_2) \qquad (E_{p_1}) = \left(\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\tau - \frac{4\mathfrak{P}''}{8\pi}\frac{\varphi}{r}\right) R^2,$$

also nach Einsetzung des Werthes von τ, φ und von R^2

$$48_3) (E_{p_1}) = + \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}\left[\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} + \frac{4\mathfrak{P}''}{8\pi}\left(1 - \frac{r}{r_0}\right)\right]\frac{\varepsilon^4 e^4}{r^8}$$

Hiernach nimmt diese Energie sehr rasch mit wachsender Entfernung vom Leiter ab. In endlicher Entfernung kann sie Null sein im Abstande

$$49_1) \qquad r_1 = r_0\left(\frac{3}{2} - \frac{\mathfrak{P}'}{4\mathfrak{P}''}\right) = r_0 \frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{4\mathfrak{P}''}$$

vom Kugelmittelpunkt, also in dem

$$49_2) \qquad r_1 - r_0 = r_0\left(\frac{1}{2} - \frac{\mathfrak{P}'}{4\mathfrak{P}''}\right)$$

von der Kugeloberfläche. Dazu ist erforderlich, dass $2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'$ positiv ist und da diese Grösse nach Gleichung 19) gleich $\mathfrak{P} + 4\pi\varkappa' + 4\pi\varkappa''$, also aus lauter positiven Grössen zusammengesetzt ist, so findet sich diese Bedingung erfüllt. Daraus würde folgen, dass die potentielle Energie der Deformation im Abstande $\frac{r_0}{2}\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\mathfrak{P}''}$ von der Leiteroberfläche in der That Null wird, um dann ihren Sinn zu wechseln. Da sie auch in der Unendlichkeit Null ist, erreicht sie zwischen der Nullstelle und der unendlichen Ferne absolut ihr Maximum. Der Abstand des Maximumortes von der Leiteroberfläche beträgt $r_0 \frac{5\mathfrak{P}'' - 2\mathfrak{P}'}{7\mathfrak{P}''}$ und von der Stelle,

an der die Energie Null ist, nach dem Unendlichen hin $r_0 \frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{28\mathfrak{P}''}$, eine Grösse, die jedenfalls positiv ist. Der maximale Betrag $(E_{p_1}^{(2)})$ der Energie ist, wenn das zu diesem Maximum gehörige r mit r_2 bezeichnet wird,

$$50_1) \qquad (E_{p_1}^{(2)}) = -\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{7.8\pi} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})} \frac{\varepsilon^4 e^4}{r_2^8},$$

woselbst also ist

$$51) \qquad r_2 = 2 r_0 \frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{7\mathfrak{P}''}, \quad \frac{r_2}{r_1} = \frac{8}{7},$$

so dass auch geschrieben werden kann

$$50_2) \quad (E_{p_1}^{(2)}) = -\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{\mathfrak{P}''}{8\pi} \frac{1}{2^3} \left(\frac{7\mathfrak{P}''}{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}\right)^7 \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})} \frac{\varepsilon^4 e^4}{r_0^8}.$$

An der Kugeloberfläche ist die Raumenergie

$$50_3) \qquad (E_{p_1}^{(0)}) = +\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})} \frac{\varepsilon^4 e^4}{r_0^8}.$$

Von der Unendlichkeit beginnend, wächst also diese Raumenergie stetig an bis zu dem Betrage $(E_{p_1}^{(2)})$, nimmt dann ab, geht durch Null, wechselt also den Sinn, und steigt bis zur Leiterfläche wieder an, an dem Leiter hat sie den Betrag $(E_{p_1}^{(0)})$, beim Durchgang durch die Leiterfläche fällt sie plötzlich auf Null und bleibt innerhalb des Leiters Null.

Die ganze Energie in einem Raume V erhalten wir durch Integration. Wir nehmen den ganzen Raum, theilen ihn aber in drei concentrische Theile, von r_0 bis r_1, von r_1 bis r_2, von r_2 bis ∞. Wir haben dann für diese drei Räume:

$$E_{p_1}^{(1)} = \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{4\pi\varepsilon^4 e^4}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})} \int_{r_0}^{r_1} \left(\frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} - \frac{4\mathfrak{P}''}{8\pi} \frac{r}{r_0}\right) \frac{dr}{r^6}$$

$$= \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{4\pi}{5} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})} \left(\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} + \frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{4.8\pi} \frac{r_0^5}{r_1^5}\right) \frac{\varepsilon^4 e^4}{r_0^5},$$

also auch

$$52_1) \qquad E_{p_1}^{(1)} = +\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{4\pi}{5} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})} \left[\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} + \frac{\mathfrak{P}''}{8\pi} \left(\frac{4\mathfrak{P}''}{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}\right)^4\right] \frac{\varepsilon^4 e^4}{r_0^5}.$$

Für den zweiten Theil des Raumes wird

$$E_{p_1}^{(2)} = -\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{4\pi}{5} \frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})} \left(\frac{1}{4} - \frac{3}{7} \frac{r_1^5}{r_2^5}\right) \frac{\varepsilon^4 e^4}{r_1^5},$$

und zu Folge Gleichung 51)

$$52_2)\quad E_{p_1}^{(2)} = -\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\frac{4\pi}{5}\frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}\frac{1}{8}\left[2 - 3\left(\frac{7}{8}\right)^4\right]\frac{\varepsilon^4 e^4}{r_1^5}.$$

Der Zahlenfactor $\frac{1}{8}\left[2 - 3\left(\frac{7}{8}\right)^4\right]$ giebt fast genau $\frac{1}{32}$. Für r_1 ist der Werth nach Gleichung 49_1) einzusetzen.

Endlich haben wir für den dritten Theil des Raumes

$$52_3)\quad E_{p_1}^{(3)} = -\frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\frac{4\pi}{5}\frac{6\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}\frac{3}{7}\frac{\varepsilon^4 e^4}{r_2^5}.$$

Uebrigens ist $E_{p_1}^{(3)}$ fast genau siebenmal so gross wie $E_{p_1}^{(2)}$, der Raum zwischen r_1 und $r_1 + \frac{1}{7}r_1$ enthält also schon $\frac{1}{7}$ der ganzen Energie des übrigen ihn umgebenden unendlichen Raumes.

Da r_1 und r_2 proportional sind r_0, finden sich sämmtliche Energien umgekehrt proportional r_0^5, ferner ist $e_1 = 4\pi r_0^2\sigma$, somit sind alle Energien in den die ganze Kugel umgebenden Räumen proportional dem Volumen dieser Kugel. Denkt man sich übrigens die Elektricitätsmenge e auf den inneren Grenzflächen der betreffenden Räume vertheilt, so sind die Energien auch proportional dem Volumen der von ihrer inneren Grenzfläche eingefassten Räume. Die localen Energien, die (E_{p_1}), dagegen sind vom Volumen der Kugel unabhängig und von der Dichte der Elektricität auf der Kugel abhängig.

Wenn die Kugel nicht absolut starr ist, hat die Verschiebung φ für $r = r_0$ einen von Null verschiedenen Werth, der bestimmt werden muss. Hierzu dienen die sonstigen Oberflächenbedingungen. Da andere Drucke nicht vorhanden sind als die aus elektrischen und magnetischen Wirkungen hervorgehenden, sind diese die einzigen, welche die Kugel zusammendrücken. Ist $\bar{p}$ ein auf eine Kugel senkrecht nach Aussen wirkender Druck, bedeuten $\bar{K}_0$ und $\bar{\Theta}_0$ die Elasticitätsconstanten der Kugel, so haben wir nach den Entwickelungen auf S. 278 des zweiten Bandes dieses Werkes für die Verschiebungen der Oberflächenpunkte der Kugel in Richtung ihres Radius

$$53_1)\quad \varphi^{(0)} = -\frac{\bar{p}}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)}r_0,$$

also zu Folge Gleichung 32)

$$53_2)\quad \varphi^{(0)} = -\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}\varepsilon^2 e^2\frac{1}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)}\frac{1}{r_0^3}.$$

Diese Grösse muss gleich sein der Verschiebung im Dielektricum an der Oberfläche, woraus nach Gleichung 45) folgen würde

$$54)\quad C' = \frac{\varepsilon^2 e^2}{8\pi r_0}\left(-\frac{(2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}')}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)} + \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}\right).$$

Die cubische Compression der Kugel betrüge

$$55) \qquad r_0 = -\frac{3}{8\pi}\varepsilon^2 e^2 \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)} \frac{1}{r_0^4} = \frac{\Delta V_0}{V_0},$$

$$56) \qquad \Delta V_0 = -\frac{1}{2}\varepsilon^2 e^2 \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)} \frac{1}{r_0},$$

falls V_0 das ursprüngliche Volumen der Kugel bedeutet.

Der Werth von τ ändert sicht nicht.

Für die radiale Verrückung φ erhalten wir

$$57) \qquad \varphi = \left[-\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{1}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)} \frac{1}{r_0} + \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}\left(\frac{1}{r_0} - \frac{1}{r}\right)\right] \frac{\varepsilon^2 e^2}{r^2}.$$

Diese Grösse kann auch für endliche Werthe r' von r Null werden, nämlich wenn

$$58) \qquad \frac{1}{r'} = \frac{1}{r_0}\left(1 - \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'} \frac{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)}\right).$$

Da $2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'$ und auch $\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'$ positiv ist, würde jedenfalls auch $\frac{1}{r} < \frac{1}{r_0}$, also $r > r_0$ sein können, was erforderlich ist, weil die Formeln für das innere der Kugel nicht gelten. Ausserdem muss freilich

$$59) \qquad \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'} \frac{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)} < 1$$

sein. Ist Luft das umgebende Medium, so wird diese Bedingung immer erfüllt sein.

Ein absolutes Maximum erhält φ für einen Abstand r'', definirt durch

$$60) \qquad \frac{1}{r''} = \frac{2}{3}\frac{1}{r_0}\left(1 - \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'} \frac{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}{2\bar{K}_0(1+3\bar{\Theta}_0)}\right),$$

das gäbe also

$$61) \qquad r'' = \frac{3}{2} r',$$

was dem vorher behandelten Fall entspricht, da φ jetzt für $r = r'$ wie früher für $r = r_0$ gleich Null sein soll.

Da wir übrigens auch schreiben können

$$62) \qquad \varphi = \frac{\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} \frac{1}{2\bar{K}(1+\bar{\Theta})}\left(\frac{1}{r'} - \frac{1}{r}\right),$$

so bleiben für den ganzen Raum ausserhalb der Kugelfläche mit dem Radius r' alle für den früheren Fall abgeleiteten Formeln bestehen,

nur dass überall an Stelle von r_0 zu setzen ist r', und als neu tritt nur hinzu, dass jene Formeln auch auf den Raum zwischen r' und r_0 Anwendung finden.

Für die örtliche Flächenenergie an der Leiterfläche haben wir nach der hier zutreffenden Gleichung 17) und wegen Gleichung 50$_2$)

$$63)\ (\overline{E}_{p_2}) = -\frac{2\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}'}{8\pi} R^2 \varphi^{(0)} = \left(\frac{2\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}'}{8\pi}\right)^2 \varepsilon^4 e^4 \frac{1}{2\overline{K}_0 (1 + 3\overline{\Theta}_0)} \frac{1}{r_0^5},$$

somit für die ganze Kugelfläche

$$64)\ \overline{E}_{p_2} = 4\pi \left(\frac{2\mathfrak{L}'' - \mathfrak{L}'}{8\pi}\right)^2 \varepsilon^4 e^4 \frac{1}{2\overline{K}_0 (1 + 3\overline{\Theta}_0)} \frac{1}{r_0^5} = \bar{p}\, \Delta V_0.$$

Für $r_0 = \infty$, d. h. wenn das Dielektricum durch eine geladene, unendlich gedehnte Ebene unterbrochen wird, sind alle Grössen Null. In der That kann es in diesem Falle keine Deformationen geben.

2. Das zweite Beispiel betreffe den oft behandelten, hier jedoch anders abgeleiteten Fall eines Kugelcondensators. Ein in Form einer Kugelschale gebildetes Dielektricum sei auf seinen beiden Flächen mit Metallfolie belegt, welche geladen sein kann.

Wir haben hier drei Räume zu unterscheiden. Erstens den Raum ausserhalb des Condensators. Für diesen verhalten sich die Ladungen ganz so, als wären sie beide im Mittelpunkt des Condensators vereinigt. Für irgend einen vom Mittelpunkt des Condensators um r abstehenden Ort ist also das Potential

$$U_1 = \varepsilon \frac{e_1 + e_2}{r},$$

wenn die wahre Ladung der einen Belegung e_1, die der anderen e_2 ist. Es ändert sich also in den obigen Formeln, soweit sie diesen Raum betreffen, nichts weiter, als dass an Stelle von e tritt $e_1 + e_2$. Wie die Bedingungen an der ersten Belegung des Condensators sich gestalten, wird späterhin angegeben. Zweitens das Dielektricum zwischen den beiden Belegungen. Hier ist das Potential der äusseren Belegung constant gleich $\varepsilon \frac{e_1}{r_1}$, wenn r_1 den Radius der äusseren Belegung bedeutet, das der zweiten ist $\varepsilon \frac{e_2}{r}$. Insgesammt ist

$$U_2 = \varepsilon \left(\frac{e_1}{r_1} + \frac{e_2}{r}\right).$$

Endlich das Dielektricum innerhalb des Condensators. In diesem ist das Potential überhaupt constant und gleich

$$U_3 = \varepsilon \left(\frac{e_1}{r_1} + \frac{e_2}{r_2}\right).$$

Gehen wir von diesem dritten Raume aus, so sind daselbst, weil keine elektrischen Kräfte bestehen, auch keine Druckkräfte vorhanden. Nur unmittelbar an der inneren Belegung sind Druckkräfte da, aber diese wirken nicht nach Innen, sondern nach Aussen. Der Innenraum bleibt so scheinbar ungeändert. Warum er sich gleichwohl ändern muss, wird später angegeben.

Kommen wir in die dielektrische Schicht des Condensators, so sind die Kräfte in der Schicht selbst nur unabhängig von der Ladung der inneren Belegung, nicht von derjenigen der äusseren. Es bleiben hiernach alle früheren allgemeinen Formeln bestehen, in denen nur e_1 an Stelle von e zu setzen ist und wir haben sie nur den besonderen Bedingungen anzupassen. Sind zunächst die Verrückungen an den Belegungen gleich Null, so muss die durch Gleichung 45) bestimmte Grösse φ für $r = r_1$ wie für $r = r_2$ gleich Null sein. Dadurch bestimmen sich die beiden Grössen C' und C, nämlich vor allem ist

$$65) \qquad C = \frac{3}{r_1^3 - r_2^3}\,\varepsilon^2 e_2^2\,\frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right).$$

Die Constanten $\mathfrak{L}_2''$, $\mathfrak{L}_2'$, $\bar{K}_2$, $\bar{\Theta}_2$ beziehen sich auf die Eigenschaften dieser dielektrischen Schicht. Es wird dann

$$66) \qquad \tau = \varepsilon^2 e_2^2\,\frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left[\frac{3}{r_1^3 - r_2^3}\left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right) + \frac{1}{r^4}\right].$$

Ferner haben wir

$$67) \qquad C' = \frac{r_1^3 r_2^3}{r_2^3 - r_1^3}\,\varepsilon^2 e_2^2\,\frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left(\frac{1}{r_1^4} - \frac{1}{r_2^4}\right),$$

so dass wird

$$68_1) \qquad \varphi = \frac{1}{r^2}\left[\frac{r_1^3 r_2^3}{r_1^3 - r_2^3}\left(\frac{1}{r_2^4} - \frac{1}{r_1^4}\right) - \frac{r^3}{r_1^3 - r_2^3}\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right) - \frac{1}{r}\right]\frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\varepsilon^2 e_2^2,$$

oder

$$68_2) \qquad \varphi = \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left(\frac{r}{r_2}\,\frac{r_1^3 - r^3}{r_1^3 - r_2^3} + \frac{r}{r_1}\,\frac{r_2^3 - r^3}{r_2^3 - r_1^3} - 1\right)\frac{\varepsilon^2 e_2^2}{r^3}.$$

Die örtliche Energie wird nach Gleichung 48_2)

$$69) \qquad E_{p_1}^{(2)} = \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left[\frac{2\mathfrak{L}_2' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\left(1 - 3\,\frac{r_1 - r_2}{r_1^3 - r_2^3}\,\frac{r^4}{r_1 r_2}\right) - \frac{4\mathfrak{L}_2''}{8\pi}\left(\frac{r}{r_2}\,\frac{r_1^3 - r^3}{r_1^3 - r_2^3} + \frac{r}{r_1}\,\frac{r_2^3 - r^3}{r_2^3 - r_1^3} - 1\right)\right]\frac{\varepsilon^4 e_2^4}{r^8}.$$

Der mittlere Werth der Compression ist

$$\tau = -\frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\frac{1}{r_1 - r_2}\left[\frac{3(r_1-r_2)^2}{(r_1^3 - r_2^3)\,r_1 r_2} + \frac{1}{3}\left(\frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r_2^3}\right)\right]\varepsilon^2 e_2^2,$$

und nach leichter Zwischenrechnung

$$70)\quad \tau = \frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\frac{(r_1-r_2)^2(r_1^2+4r_1r_2+r_2^2)}{r_1^3 r_2^3 (r_1^3 + r_1 r_2 + r_2^2)}\,\varepsilon^2 e_2^2.$$

Ebenso findet sich der mittlere Werth der radialen Verschiebung

$$71)\quad \bar{\varphi} = \frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_0'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\frac{(r_1-r_2)^2(r_1+r_2)}{2r_1^2 r_2^2 (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2)}\,\varepsilon^2 e_2^2,$$

Ist die Dicke δ der Condensatorschicht nur gering und bezeichnet $\bar{r}$ einen mittleren Radius des Condensators, so wird

$$72)\quad \tau = \frac{2}{3}\,\frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\frac{\varepsilon^2 e_2^2}{\bar{r}^4}\,\delta^2,$$

also proportional dem Quadrate der elektrischen Kraft und der Schichtdicke des Condensators. Die mittlere radiale Verrückung ist ebenfalls proportional δ^2, nämlich

$$73)\quad \bar{\varphi} = \frac{1}{3}\,\frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\frac{\varepsilon^2 e^2}{\bar{r}^3}\,\delta^2 = \frac{1}{2}\,\frac{\bar{\tau}}{\bar{r}}.$$

Da man für diesen Fall, weil die Begrenzungen der Condensatorschicht sich nicht verrücken, haben muss $4\pi\int \tau r^2 dr = 0$, eine Gleichung, die leicht verificirt wird, bekommt man für die ganze Energie

$$74_1)\quad E_{p_1} = -4\pi\,\frac{4\mathfrak{P}_2''}{8\pi}\int_{r_2}^{r_1}\frac{\varphi}{r}\,R^2 r^2\,dr,$$

woraus dann zu Folge $68_2)$ wird

$$74_2)\quad E_{p_1} = -\frac{\pi}{5}\,\frac{4\mathfrak{P}_2''}{8\pi}\,\frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)} \cdot \frac{(r_1-r_2)\left[(r_1+r_2)^2(r_1^2+r_2^2)^2 - 16 r_1^3 r_2^3\right]}{r_1^5 r_2^5 (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2)}\,\varepsilon^4 e^4.$$

Für sehr geringe Dicke δ giebt dieses

$$75)\quad E_{p_1} = \frac{4}{3}\,\pi\,\frac{4\mathfrak{P}_2''}{8\pi}\,\frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\frac{\varepsilon^4 e^4}{\bar{r}^8}\,\delta^3.$$

Die Energiemenge ist proportional dem Cubus der Dicke der Condensatorschicht. Durchschnittlich für die Volumeneinheit betrüge sie

$$76)\quad \bar{E}_{p_1} = \frac{1}{3}\,\frac{4\mathfrak{P}_2''}{8\pi}\,\frac{\mathfrak{P}_2'' - \mathfrak{P}_2'}{8\pi}\,\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\,\frac{\varepsilon^4 e^4}{\bar{r}^{10}}\,\delta^2 = \frac{4\mathfrak{P}_2''}{8\pi}\,\frac{\bar{\varphi}}{\bar{r}^5}.$$

Alle diese Ausdrücke sind übersichtlich und leicht zu deuten. Flächenenergien kommen nicht in Betracht.

Wenn die Belegungen den Verrückungen in der dielektrischen Schicht nachgeben, gewinnen wir die nöthigen Bedingungsgleichungen durch Gleichsetzung der Potentialausdrücke mit den elastischen Drucken an diesen Belegungen. Wir haben zunächst die beiden Druckarten zu ermitteln. Ausgangsgleichung für die Polarisirungsdrucke ist die Formel unter 38). Wir specialisiren aber das Problem, indem wir es den üblichen Experimenten anpassen. Geladen werde ursprünglich nur die innere Belegung, sie ladet dann ihrerseits, wie bekannt, die äussere, indem sie auf der ihr zugewandten Seite die ihr entgegengesetzte Elektricität hervorbringt, auf der ihr abgewandten die ihr gleiche. Wir leiten die äussere Belegung zur Erde ab, dann geht die letztere Elektricität in die Erde, so dass bis auf einen unendlich kleinen Bruchtheil lediglich die andere bleibt. Also liegen jetzt die Verhältnisse so, dass von der inneren Belegung nur die äussere Seite geladen ist, von der äusseren nur die innere, in jener ist die Dichte der Elektricität auf der inneren, in dieser ist sie auf der äusseren Seite Null. Nach Gleichung 31) in Abschnitt 88 haben wir deshalb nach Innen von der inneren Belegung, da nach Innen keine Kraft wirkt,

$$N_a^{(0)} = 0,$$

nach Aussen von der äusseren Belegung, weil auch nach Aussen keine Kraft wirkt (indem $e_1 = -e_2$ ist)

$$N_a^{(0)} = 0,$$

Da ferner die Belegungen Niveauflächen sind, für welche ja das R gleich ist dem betreffenden N, haben wir für den ganzen Druck aussen an der inneren Belegung

77) $$P_{ni} = \frac{1}{8\pi}(2\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2')\,R_2^2,$$

innen an der äusseren Belegung

78) $$P_{na} = -\frac{1}{8\pi}(2\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2')\,R_1^2.$$

Hierin ist noch

$$R_2^2 = \varepsilon^2 \frac{e_2^2}{r_2^4}, \quad R_1^2 = \varepsilon^2 \frac{e_1^2}{r_1^4},$$

und indem wir für e_2, welches gleich $-e_1$ ist, schreiben e und ferner setzen

79) $$\frac{1}{8\pi}(2\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2')\,\varepsilon^2 = \varkappa_2,$$

wird

80) $$P_{ni} = \varkappa_2 \frac{e^2}{r_2^4}, \quad P_{na} = -\varkappa_2 \frac{e^2}{r_1^4}.$$

Nun sind noch die elastischen Druckkräfte zu bestimmen.

Nach den Lehren der Elasticitätstheorie haben wir für die neun Druckcomponenten der Elasticität

$$81)\quad \begin{cases} X_x = -2\bar{K}\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \bar{\Theta}\tau\right) = -2\bar{K}\left(\frac{x^2}{r^2}\frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{\varphi}{r} - \varphi\frac{x^2}{r^3} + \bar{\Theta}\tau\right), \\ Y_y = -2\bar{K}\left(\frac{\partial v_y}{\partial y} + \bar{\Theta}\tau\right) = -2\bar{K}\left(\frac{y^2}{r^2}\frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{\varphi}{r} - \varphi\frac{y^2}{r^3} + \bar{\Theta}\tau\right), \\ Z_z = -2\bar{K}\left(\frac{\partial v_z}{\partial z} + \bar{\Theta}\tau\right) = -2\bar{K}\left(\frac{z^2}{r^2}\frac{\partial\varphi}{\partial r} + \frac{\varphi}{r} - \varphi\frac{z^2}{r^3} + \bar{\Theta}\tau\right), \\ X_y = Y_x = -\bar{K}\left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x}\right) = -2\bar{K}\frac{xy}{r^2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \frac{\varphi}{r}\right), \\ Y_z = Z_y = -\bar{K}\left(\frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y}\right) = -2\bar{K}\frac{yz}{r^2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \frac{\varphi}{r}\right), \\ Z_x = X_z = -\bar{K}\left(\frac{\partial v_z}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial z}\right) = -2\bar{K}\frac{zx}{r^2}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \frac{\varphi}{r}\right). \end{cases}$$

Da nun die Normalen in Richtung der Radien oder entgegengesetzt gehen, wird hiernach ein Normaldruck absolut

$$82)\quad N = \left(X_x\frac{x}{r} + X_y\frac{y}{r} + X_z\frac{z}{r}\right)\frac{x}{r}$$
$$+ \left(Y_x\frac{x}{r} + Y_y\frac{y}{r} + Y_z\frac{z}{r}\right)\frac{y}{r} + \left(Z_x\frac{x}{r} + Z_y\frac{y}{r} + Z_z\frac{z}{r}\right)\frac{z}{r}$$
$$= \frac{xy}{r^2}(X_y + Y_x) + \frac{yz}{r^2}(Y_z + Z_y) + \frac{zx}{r^2}(Z_x + X_z)$$
$$+ X_x\frac{x^2}{r^2} + Y_y\frac{y^2}{r^2} + Z_z\frac{z^2}{r^2}.$$

Die drei ersten Glieder geben

$$-4\bar{K}\left(\frac{x^2y^2}{r^4} + \frac{y^2z^2}{r^4} + \frac{z^2x^2}{r^4}\right)\left(\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \frac{\varphi}{r}\right).$$

Aus den folgenden findet sich

$$-2\bar{K}\left(\frac{x^4+y^4+z^4}{r^4}\frac{\partial\varphi}{\partial r} - \frac{x^4+y^4+z^4}{r^4}\frac{\varphi}{r} + \frac{\varphi}{r} + \Theta\tau\right).$$

Zusammen wird hiernach

$$83)\quad N = -2\bar{K}\left(\frac{\partial\phi}{\partial r} + \bar{\Theta}\tau\right) = -2\bar{K}\left((1+\bar{\Theta})\tau - 2\frac{\varphi}{r}\right),$$

letzteres nach Gleichung 42).

Nunmehr haben wir zur Bestimmung von C und C' die beiden Gleichungen

$$84_1)\quad \varkappa_2 \frac{e^2}{r_2^4} = 2\bar{K}_2\left[(1+\bar{\Theta}_2)\left(C + \varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi 2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\frac{1}{r_2^4}\right) - \frac{2}{r_2^3}\left(C' + \frac{C r_2^3}{3} - \varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi 2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\frac{1}{r_2}\right)\right].$$

$$85_1)\quad \varkappa_2 \frac{e^2}{r_1^4} = 2\bar{K}_2\left[(1+\bar{\Theta}_2)\left(C + \varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi 2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\frac{1}{r_1^4}\right) - \frac{2}{r_1^3}\left(C' + \frac{C r_1^3}{3} - \varepsilon^2 e^2 \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi 2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\frac{1}{r_1}\right)\right].$$

Setzt man weiter noch

$$86)\quad \begin{cases} \frac{1}{8\pi}(\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2')\,\varepsilon^2 = \varkappa_2', \\ 2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)\,C = c, \\ 2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)\,C' = c', \end{cases}$$

so gehen diese Gleichungen über in

$$84_2)\quad \varkappa_2 \frac{e'^2}{r_2^4} = \left[c + \varkappa_2' \frac{e^2}{r_2^4} - \frac{2}{(1+\bar{\Theta}_2) r_2^3}\left(c' + \frac{c r_2^3}{3} - \varkappa_2' \frac{e^2}{r_2}\right)\right],$$

$$85_2)\quad \varkappa_2 \frac{e'^2}{r_1^4} = \left[c + \varkappa_2' \frac{e^2}{r_1^4} - \frac{2}{(1+\bar{\Theta}_2) r_1^3}\left(c' + \frac{c r_1^3}{3} - \varkappa_2' \frac{e^2}{r_1}\right)\right].$$

Die Substraction der beiden Gleichungen giebt

$$87)\quad \varkappa_2\left(\frac{1}{r_2^4} - \frac{1}{r_1^4}\right)e^2 = -\varkappa_2' e^2\left(\frac{1}{r_1^4} - \frac{1}{r_2^4}\right) + \frac{2c'}{1+\bar{\Theta}_2}\left(\frac{1}{r_1^3} - \frac{1}{r_2^3}\right) - \frac{2\varkappa_2'}{1+\bar{\Theta}_2} e^2\left(\frac{1}{r_1^4} - \frac{1}{r_2^4}\right),$$

woraus folgt

$$c' = \frac{1+\bar{\Theta}_2}{2}\frac{r_1^3 r_2^3}{r_2^3 - r_1^3}\left(-\varkappa_2 + \varkappa_2' + \frac{2\varkappa_2'}{1+\bar{\Theta}_2}\right)\left(\frac{1}{r_1^4} - \frac{1}{r_2^4}\right)e^2$$

oder

$$88_1)\quad c' = \frac{1+\bar{\Theta}_2}{2}\left(-\varkappa_2 + \varkappa_2' + \frac{2\varkappa_2'}{1+\bar{\Theta}_2}\right)\frac{r_2^4 - r_1^4}{r_2^3 - r_1^3}\frac{1}{r_1 r_2} e^2.$$

Multiplicirt man ferner die erste Gleichung mit r_2^3, die zweite mit r_1^3 und subtrahiert, so folgt der Werth von c, nämlich

$$89_1)\quad c = 3\frac{1+\bar{\Theta}_2}{1+3\bar{\Theta}_2}\left(-\varkappa_2 + \varkappa_2' + \frac{2\varkappa_2'}{1+\bar{\Theta}_2}\right)\frac{r_2 - r_1}{r_2^3 - r_1^3}\frac{1}{r_1 r_2} e^2.$$

Nach den Gleichungen 79) und 86) ist

90)
$$(1+\overline{\Theta}_2)(-\varkappa_2+\varkappa_2')+2\varkappa_2'$$
$$=\frac{\varepsilon^2}{8\pi}[-(2\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2'-\mathfrak{L}_2''+\mathfrak{L}_2')(1+\overline{\Theta}_2)+2(\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2')]$$
$$=-\frac{\varepsilon^2}{8\pi}[(1+\overline{\Theta}_2)\mathfrak{L}_2''-2(\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2')].$$

Ich setze noch

91)
$$\begin{cases}\frac{1}{2}[(1+\overline{\Theta})\mathfrak{L}_2''-2(\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2')]\frac{1}{8\pi}=-\lambda', \\ \frac{2}{1+3\Theta}=\lambda,\end{cases}$$

so wird

$88_2)$
$$c'=\lambda'\frac{r_1^4-r_2^4}{r_1^3-r_2^3}\frac{\varepsilon^2e^2}{r_1r_2},$$

$89_2)$
$$\frac{c}{3}=\lambda\lambda'\frac{r_1-r_2}{r_1^3-r_2^3}\frac{\varepsilon^2e^2}{r_1r_2}.$$

Wir haben aber nunmehr

92)
$$\tau=\frac{1}{2\overline{K}_2(1+\overline{\Theta}_2)}\left(c+\varkappa_2'\frac{e^2}{r^4}\right)$$
$$=\frac{1}{2\overline{K}_2(1+\overline{\Theta}_2)}\left(\lambda\lambda'\frac{r_2-r_1}{r_2^3-r_1^3}\frac{r^4}{r_1r_2}+\frac{\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2'}{8\pi}\right)\frac{\varepsilon^2e^2}{r^4}.$$

93)
$$\varphi=\frac{1}{2\overline{K}_2(1+\overline{\Theta}_2)}\frac{1}{r^2}\left(c'+\frac{cr^3}{3}-\varkappa_2'\frac{e^2}{r}\right)$$
$$=\frac{1}{2\overline{K}_2(1+\overline{\Theta}_2)}\left(\lambda'\frac{r_2^4-r_1^4}{r_2^3-r_1^3}\frac{r^2}{r_1r_2}+\lambda\lambda'\frac{r_2-r_1}{r_2^3-r_1^3}\frac{r^5}{r_1r_2}-\frac{\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2'}{8\pi}r\right)\frac{\varepsilon^2e^2}{r^4}.$$

Die Grösse φ für $r=r_1$ bedeutet die Veränderung des inneren Radius des Condensators, die gleiche Grösse für $r=r_2$ giebt die Veränderung des äusseren Radius. Man kann also auch die Volumenänderung des ganzen Condensators ermitteln. Aendert sich übrigens der innere Radius, so kann das auf das innere Dielektricum nicht ohne Einfluss sein, es werden also thatsächlich auch in diesem inneren Dielektricum elastische Druckkräfte auftreten. Und gleiches gilt für das äussere Dielektricum. Lassen wir die Formeln unverändert, so können wir sie auf den Fall anwenden, dass der Condensator aussen und innen mit Flüssigkeit oder Gas in Berührung steht, welche sich frei bewegen können, um die in ihnen erwachsenden elastischen Drucke auszugleichen. Das ist der Fall, wenn z. B. der Condensator sich in der Luft befindet und sein innerer mit einer Flüssigkeit oder einem Gase gefüllte Raum mit der Aussenwelt communicirt. Die Oeffnung, die diese Communication bewirkt, muss fein genug sein, dass sie die gleichmässige Vertheilung der

Elektricität nicht stört. Befindet sich z. B. eine Flüssigkeit im Condensator und ist in die Oeffnung ein Röhrchen eingesetzt, so wird die Flüssigkeit im Röhrchen steigen oder fallen, sobald man den Condensator ladet oder entladet.

Ist dem inneren oder äusseren Dielektricum Raum zur Ausgleichung der Drucke nicht gegeben, so hat man in den Ausdrücken für die P_n noch die in diesem Dielektricum herrschenden besonderen elastischen Drucke zu berücksichtigen.

Die Volumenänderung der Schicht des Condensators erhalten wir durch

$$\Delta V_2 = \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)} \int_{r_2}^{r_1} \left(c + \varkappa_2' \frac{e^2}{r^4}\right) r^2 \, dr$$

$$= \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)} \left[c\,\frac{r_1^3 - r_2^3}{3} - \varkappa_2' e^2 \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2}\right)\right],$$

und das giebt zu Folge Gleichung 89_1)

$$94) \qquad \Delta V_2 = \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta})} (-\varkappa_2 + 4\varkappa_2') e^2 \frac{r_1 - r_2}{r_1 r_2}$$

$$= \frac{2\mathfrak{L}_2'' - 3\mathfrak{L}_2'}{8\pi} \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)} \varepsilon^2 e \frac{r_1 - r_2}{r_1 r_2}.$$

Der cubische Compressionscoëfficient wird

$$95) \quad \frac{\Delta V_2}{V_2} = \frac{3}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)} (-\varkappa_2 + 4\varkappa_2') \frac{e^2}{r_1 r_2 (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2)}$$

$$= \frac{2\mathfrak{L}_2'' - 3\mathfrak{L}_2'}{8\pi} \frac{3}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta})} \frac{\varepsilon^2 e^2}{r_1 r_2 (r_1^2 + r_1 r_2 + r_2^2)}.$$

Die radiale Verrückung an der äusseren bezw. inneren Belegung ist nach Gleichung 92)

$$96) \quad \begin{cases} \varphi_1 = \dfrac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)} \dfrac{1}{r_1^2} \left(c' + \dfrac{c\,r_1^3}{3} - \varkappa_2' \dfrac{e^2}{r_1}\right), \\ \varphi_2 = \dfrac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)} \dfrac{1}{r_2^2} \left(c' + \dfrac{c\,r_2^3}{3} - \varkappa_2' \dfrac{e^2}{r_2}\right). \end{cases}$$

Da diese Verrückungen relativ gering sind, haben wir für die Volumenänderung des inneren Hohlraumes des Condensators, welche von der Grösse φ_2 abhängt,

$$97) \qquad \Delta V_3 = \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)} \left(c' + \frac{c\,r_2^3}{3} - \varkappa_2' \frac{e^2}{r_2}\right).$$

$$98_1) \quad \frac{\Delta V_3}{V_3} = \frac{3}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)} \frac{1}{r_2^3} \left(c' + \frac{c\,r_2^3}{3} - \varkappa_2' \frac{e^2}{r_2}\right) = \frac{3\varphi_2}{r_2},$$

oder nach Gleichung 92)

$$98_2) \qquad \frac{\Delta V_3}{V_3} = \frac{3}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left(\lambda' \frac{r_2^4 - r_1^4}{r_2^3 - r_1^3}\frac{1}{r_1} + \lambda\lambda' \frac{r_2 - r_1}{r_2^3 - r_1^3}\frac{r_2^3}{r_1} - \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\right)\frac{\varepsilon^2 e^2}{r_2^4}.$$

Entsprechend haben wir für die relative Volumenänderung des den Condensator umgebenden Raumes

$$99_1) \qquad \frac{\Delta V_1}{V_2 + V_3} = -\frac{3}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\frac{1}{r_1^3}\left(c' + \frac{c r_1^3}{3} - \varkappa_2'\frac{e^2}{r_1}\right) = -\frac{3\varphi_1}{r_1}$$

oder

$$99_2) \qquad \frac{\Delta V_1}{V_2 + V_3} = -\frac{3}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left(\lambda' \frac{r_2^4 - r_1^4}{r_2^3 - r_1^3}\frac{1}{r_2} + \lambda\lambda' \frac{r_2 - r_1}{r_2^3 - r_1^3}\frac{r_1^3}{r_2} - \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\right)\frac{\varepsilon^2 e^2}{r_1^4}.$$

Die Volumänderung des Raumes innerhalb des Condensators bezw. ausserhalb desselben folgt also anderen Gesetzen als die der Condensatorschicht.

Nennt man δ die Dicke der Condensatorschicht, so wird für eine im Verhältniss zum Radius des Condensators nur geringe solche Dicke

$$100_1) \qquad \frac{\Delta V_2}{V_2} = \frac{-\varkappa_2 + 4\varkappa_2'}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_1)}\left(1 - \frac{2\delta}{r_2}\right)\frac{e^2}{r_2^4},$$

$$101_1) \qquad \frac{\Delta V_3}{V_3} = \frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left[\frac{\lambda'}{3}\left(4 - \frac{2\delta}{r_2}\right) + \lambda\frac{\lambda'}{3}\left(1 - \frac{2\delta}{r_2}\right) - \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\right]\frac{\varepsilon^2 e^4}{r_2^4},$$

$$102_1) \qquad \frac{\Delta V_1}{V_2 + V_3} = \frac{-1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left[\frac{\lambda'}{3}\left(4 + \frac{2\delta}{r_2}\right) + \lambda\frac{\lambda'}{3}\left(1 + \frac{2\delta}{r_2}\right) - \frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2'}{8\pi}\right]\frac{\varepsilon^2 e^2}{r_1^4},$$

oder nach einiger Zwischenrechnung mit Hülfe der Gleichungen 79) und 91)

$$100_2) \qquad \frac{\Delta V_1}{V_2} = \frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\frac{2\mathfrak{L}_2'' - 3\mathfrak{L}_2'}{8\pi}\frac{\varepsilon^2 e^2}{r_2^4}\left(1 - \frac{2\delta}{r_2}\right),$$

$$101_2) \qquad \frac{\Delta V_3}{V_3} = \frac{1}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)}\left(\frac{\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2' - (1+2\bar{\Theta}_2)\mathfrak{L}_2''}{8\pi} + \frac{(1+\bar{\Theta}_2)\mathfrak{L}_2'' - 2(\mathfrak{L}_2'' - \mathfrak{L}_2')}{8\pi}\frac{2\delta}{r_2}\right)\frac{\varepsilon^2 e^2}{r_2^4},$$

$$102_2)\quad \frac{\Delta V_1}{V_2+V_3}=\frac{-1}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)}\Big(\frac{\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2'-(1+2\bar{\Theta}_2)\mathfrak{L}_2''}{8\pi}$$
$$-\frac{(1+\bar{\Theta}_2)\mathfrak{L}_2''-2(\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2')}{8\pi}\frac{2\delta}{r_2}\Big)\frac{\varepsilon^2e^2}{r_1^4}.$$

Wenn man in dem Ausdruck für $\frac{\Delta V_1}{V_2+V_3}$ auch noch den Nenner $\frac{1}{r_1^4}$ nach δ entwickelt, ergiebt sich

$$102_3)\quad \frac{\Delta V_1}{V_2+V_3}=\frac{-1}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)}\Big(\frac{\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2'-(1+2\bar{\Theta}_2)\mathfrak{L}_2''}{8\pi}$$
$$+\frac{\mathfrak{L}_2''}{8\pi}(1+3\bar{\Theta}_2)\frac{2\delta}{r_2}\Big)\frac{\varepsilon^2e^2}{r_2^4}.$$

Lässt man, da es sich ohnedies nur um geringe Aenderungen handeln kann, die von den δ abhängigen Glieder fort, so kommt namentlich

$$103)\quad \frac{\Delta V_3}{V_3}=-\frac{\Delta V_1}{V_2+V_3}$$
$$=\frac{1}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)}\frac{\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2'-(1+2\bar{\Theta}_2)\mathfrak{L}_2''}{8\pi}\frac{\varepsilon^2e^2}{r_2^4}.$$

Man kann dieses mit einer Gleichung identificiren, die G. Kirchhoff am Schluss der ersten der angegebenen Abhandlungen abgeleitet hat. Sonst sind alle Volumenänderungen lineare Functionen der Dicke des Condensators. Ausserdem sind sie proportional dem Quadrate der elektrischen Kraft. Einige Zahlen werden später angeführt.

Nun noch die Energie. Da für die Raumenergie innerhalb der Condensatorschicht die äussere Belegung nicht in Frage kommt, gilt hier wie im früheren Falle die Gleichung 48_2), in die nur für τ und φ die nunmehrigen Werthe einzusetzen sind.

Somit haben wir

$$104_1)\quad (E_{p_1})=\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\Big[\frac{2\mathfrak{L}_2''-\mathfrak{L}_2'}{8\pi}\Big(c+\varkappa_2'\frac{e^2}{r^4}\Big)$$
$$-\frac{4\mathfrak{L}_2''}{8\pi}\Big(c'+\frac{cr^3}{3}-\varkappa_2'\frac{e^2}{r}\Big)\frac{1}{r^3}\Big]\frac{e^2}{r^4}$$

oder

$$104_2)\quad (E_{p_1})=\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\Big[\varkappa_2\Big(c+\varkappa_2'\frac{e^2}{r^4}\Big)$$
$$-4(\varkappa_2-\varkappa_2')\Big(c'+\frac{cr^3}{3}-\varkappa_2'\frac{e^2}{r}\Big)\frac{1}{r^3}\Big]\frac{e^2}{r^4}$$
$$=\frac{1}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\Big(\frac{4\varkappa_2'-\varkappa_2}{3}c+\frac{4(\varkappa_2'-\varkappa_2)}{r^3}c'+\frac{5\varkappa_2\varkappa_2'-4\varkappa_2'^2}{r^4}e^2\Big)\frac{e^2}{r^4}.$$

Die ganze Energie ist

$$105_1) \qquad E_{p_1} = \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left[\frac{4\varkappa_2' - \varkappa_2}{3} c\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)\right.$$
$$\left. + (\varkappa_2' - \varkappa_2)\left(\frac{1}{r_2^4} - \frac{1}{r_1^4}\right)c' + \frac{5\varkappa_2\varkappa_2' - 4\varkappa_2'^2}{5}\left(\frac{1}{r_2^5} - \frac{1}{r_1^5}\right)e^2\right] e^2.$$

Die beiden mit c, c' multiplicirten Glieder geben nach den Gleichungen 89_1) und 88_1)

$$\frac{[(\varkappa_2' - \varkappa_2)(1+\bar{\Theta}_2) + 2\varkappa_2']\, e^4}{(1+3\bar{\Theta}_2)(r_1^3 - r_2^3)}\left[\left(\frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1}\right)^2 (4\varkappa_2' - \varkappa_2)\right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} r_1^3 r_2^3 (1+3\bar{\Theta}_2)(\varkappa_2' - \varkappa_2)\left(\frac{1}{r_1^4} - \frac{1}{r_2^4}\right)^2\right]$$
$$= \frac{[(\varkappa_2' - \varkappa_2)(1+\bar{\Theta}_2) + 2\varkappa_2'](r_1 - r_2)^2}{(1+3\bar{\Theta}_2) r_1^2 r_2^2 (r_1^3 - r_2^3)}\left(4\varkappa_2' - \varkappa_2\right.$$
$$\left. + \frac{(r_1+r_2)^2 (r_1^2 + r_2^2)^2}{2 r_1^3 r_2^3}(\varkappa_2' - \varkappa_2)(1+3\bar{\Theta}_2)\right) e^4.$$

Ist wieder δ nur gering, so geht dieses über in

$$\frac{(\varkappa_2' - \varkappa_2)(1+\bar{\Theta}_2) + 2\varkappa_2'}{(1+3\bar{\Theta}_2)} \cdot \frac{8(\varkappa_2' - \varkappa_2)(1+3\bar{\Theta}_2) + 4\varkappa_2' - \varkappa_2}{3\bar{r}^6} e^4 \delta,$$

und wir erhalten

$$106_1) \quad E_{p_1} = \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left[\frac{(\varkappa_2' - \varkappa_2)(1+\bar{\Theta}_2) + 2\varkappa_2'}{3(1+3\bar{\Theta})}[8(\varkappa_2' - \varkappa_2)\right.$$
$$\left.(1+3\bar{\Theta}) + 4\varkappa_2' - \varkappa_2] + 5\varkappa_2\varkappa_2' - 4\varkappa_2'^2\right]\frac{e^4}{\bar{r}^6}\delta.$$

Dieses lässt sich noch sehr elegant zusammenziehen und giebt

$$106_2) \qquad E_{p_1} = \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)} \cdot \frac{1+\bar{\Theta}_2}{3}\left((4\varkappa_2' - \varkappa_2)^2\right.$$
$$\left. + 8(1+3\bar{\Theta}_2)(\varkappa_2' - \varkappa_2)^2\right)\frac{e^4}{\bar{r}^6}\delta,$$

oder nach Einführung der Werthe für die $\varkappa$

$$106_3) \qquad E_{p_1} = \frac{4\pi(1+\bar{\Theta}_2)}{6\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)}\left[\left(\frac{2\mathfrak{Q}_2'' - 3\mathfrak{Q}_2'}{8\pi}\right)^2\right.$$
$$\left. + 8(1+3\bar{\Theta}_2)\left(\frac{\mathfrak{Q}_2''}{8\pi}\right)^2\right]\frac{\varepsilon^4 e^4}{\bar{r}^6}\delta.$$

Ist wie bisher V_2 das Volumen der Condensationsschicht, so wäre

$$106_4) \qquad E_{p_1} = \frac{1+\bar{\Theta}_2}{6\bar{K}_2(1+3\bar{\Theta}_2)}\left[\left(\frac{2\mathfrak{P}_2''-3\mathfrak{P}_2'}{8\pi}\right)^2 + 8(1+3\bar{\Theta}_2)\left(\frac{\mathfrak{P}_2''}{8\pi}\right)^2\right]\frac{\varepsilon^4 e^4}{\bar{r}^8}V_2.$$

Der Factor von V ist dann die durchschnittliche Energie für die Volumeneinheit. Für Flüssigkeiten, wofür $\mathfrak{P}_2'$ stets positiv ist, kann die Energie niemals Null sein, für Gase und feste Körper ist das, allgemein, nicht ausgeschlossen, wird aber wohl kaum je vorkommen.

Der allgemeine Ausdruck für die Energie lautet übrigens

$$105_2) \quad E_{p_1} = \frac{4\pi}{2\bar{K}_2(1+\bar{\Theta}_2)}\left[\frac{[(\varkappa_2'-\varkappa_2)(1+\bar{\Theta}_2)+2\varkappa_2'](r_1^2-r_2^2)^2}{(1+3\bar{\Theta}_2)r_1^2r_2^2(r_1^3-r_2^3)}\right.$$
$$\left\{4\varkappa_2' - \varkappa_2 + \frac{(r_1+r_2)^2(r_1^2+r_2^2)(\varkappa_2'-\varkappa_2)(1+3\bar{\Theta}_2)}{2r_1^3r_2^3}\right\}$$
$$\left. + \frac{5\varkappa_2\varkappa_2' - 4\varkappa_2'^2}{5}\frac{r_1^5-r_2^5}{r_1^5r_2^5}\right]e^4.$$

Er lässt sich noch zusammenziehen, doch gehe ich darauf nicht ein.

Für die Flächenenergien haben wir an der inneren Fläche

$$107_1) \qquad (E_{p_2}^{(i)}) = +4\pi\varkappa_2\frac{\varphi_2}{r_2^4}e^2,$$

an der äusseren

$$108_1) \qquad (E_{p_2}^{(a)}) = -4\pi\varkappa_2\frac{\varphi_1}{r_1^4}e^2.$$

φ_2 und φ_1 haben die durch die Gleichungen 96) festgestellten Werthe. Es wird jedoch auch zu Folge 98_1) und 99_1)

$$107_2) \quad (E_{p_2}^{(i)}) = \frac{4\pi}{3}\frac{2\mathfrak{P}_2''-\mathfrak{P}_2'}{8\pi}\frac{\Delta V_2}{V_2}\frac{\varepsilon^2e^2}{r_2^3} = \frac{2\mathfrak{P}_2''-\mathfrak{P}_2'}{8\pi}\Delta V_2\frac{\varepsilon^2e^2}{r_2^6},$$

$$108_2) \quad (E_{p_2}^{(a)}) = \frac{4\pi}{3}\frac{2\mathfrak{P}_2''-\mathfrak{P}_2'}{8\pi}\frac{\Delta V_1}{V_2+V_3}\frac{\varepsilon^2e^2}{r_1^3} = \frac{2\mathfrak{P}_2''-\mathfrak{P}_2'}{8\pi}\Delta V_1\frac{\varepsilon^2e^2}{r_1^6},$$

und für die ganzen Flächen

$$109) \qquad E_{p_2}^{(i)} = 4\pi\frac{2\mathfrak{P}_2''-\mathfrak{P}_2'}{8\pi}\Delta V_2\frac{\varepsilon^2e^2}{r_2^4},$$

$$110) \qquad E_{p_2}^{(a)} = 4\pi\frac{2\mathfrak{P}_2''-\mathfrak{P}_2'}{8\pi}\Delta V_1\frac{\varepsilon_2e^2}{r_1^4},$$

proportional dem Quadrate der elektrischen Kraft und der an den betreffenden Flächen auftretenden Volumenänderungen der von ihnen eingeschlossenen Räume.

Wenn die beiden Radien des Condensators unendlich gross sind, haben wir einen unendlich grossen flachen Condensator und zwischen

den beiden Belegungen ein gleichmässiges Feld, in dem die Kraftlinien gerade sind und von der negativen zur positiven Belegung laufen. Deformationen in der inneren Schicht sind nicht vorhanden, gleichwohl bestehen die Spannungen längs den Kraftlinien und die Drucke quer zu ihnen.

Denken wir uns die Schicht aus Luft bestehend oder aus einer Flüssigkeit und versetzen in sie einen fremden Körper, so bringt dieser Störung des gleichmässigen Feldes hervor und muss deshalb Deformation erfahren, und zwar in der Weise, dass er senkrecht zu den Kraftlinien zusammengedrückt, in Richtung der Kraftlinien gedehnt wird. Ist es z. B. ein dünner Stab, den wir parallel den Kraftlinien legen, so dehnt er sich, legen wir ihn quer zu den Kraftlinien und zwar irgend wie in einer Ebene parallel zu dem Condensator, so zieht er sich zusammen. Der Dehnungszug ist gegeben durch $\bar{\bar{p}}$ nach Gleichung 34), der Compressionsdruck durch $\bar{p}$ nach Gleichung 32). Ein Würfel parallel zu den Belegungen zwischen sie versetzt, würde nach einer Richtung gedehnt, nach zwei Richtungen zusammengedrückt werden. Diese und ähnliche Aufgaben lassen sich sämmtlich an der Hand der gegebenen allgemeinen Formeln behandeln, es sind Probleme der Elektricitätslehre und Elasticitätstheorie [1]). Dabei findet zwischen Leitern und Nichtleitern insofern ein grundsätzlicher Unterschied statt, als bei ersteren nur die Drucke auf die Oberfläche in Frage kommen und zwar immer senkrechte Drucke, wie die bisher in der Thermodynamik berücksichtigten (nur dass sie nicht in allen Theilen mit gleicher Stärke zu wirken brauchen), bei letzteren dagegen auch Drucke im Inneren mitspielen. Wenn wir hiernach

$$J\,dQ = M\,dU + dW$$

ansetzen, so werden wir für isotrope Leiter, wenn wie bisher p den gewöhnlichen Druck bedeutet, nach Gleichung 32) anzunehmen haben

$$111) \qquad dW = \iint \left(p - \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} R^2 \right) v_{n_i} dO,$$

und R kann längs O variiren.

Für Nichtleiter (und für Leiter) allgemein ist nach Gleichung 26)

$$112) \quad dW = \iint -p v_{n_a} dO - \iiint \varepsilon \varrho' \mathfrak{P}'' (X v_x + Y v_y + Z v_z) dV$$
$$+ \frac{1}{8\pi} \iiint \varepsilon (\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}') \left(\frac{\partial R^2}{\partial x} v_x + \frac{\partial R^2}{\partial y} v_y + \frac{\partial R^2}{\partial z} v_z \right) dV.$$

alle Verrückungen hinlänglich klein gedacht.

---

[1]) Vergl. ausser den genannten Abhandlungen von G. Kirchhoff noch insbesondere Lorberg, Wiedem. Ann. 21, 300 ff.

Wenn in einem Leiter alle Oberflächentheile gleiche Verrückung erfahren, ist

113) $$dW = M\left(p - \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} R^2\right) dV,$$

es tritt nur an Stelle von p der Druck $p - \frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} R^2$.

Demgemäss wäre beispielsweise

114) $$Jc_\vartheta = \vartheta\left(\frac{dp}{d\vartheta} - \frac{d}{d\vartheta}\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi} R^2\right).$$

Handelt es sich um elektrische Ladung, so wird R nicht von ϑ abhängig sein, bleiben auch die Constanten $\mathfrak{P}''$, $\mathfrak{P}'$ ungeändert, so behält c_ϑ seinen Werth, ob der Körper geladen ist oder nicht, sonst kann c_ϑ grösser oder kleiner erscheinen, je nachdem $\frac{2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}'}{8\pi}$ mit der Temperatur abnimmt oder anwächst. Das gleiche gilt für die Differenz der specifischen Wärmen bei constantem Druck und constantem Volumen. Und zugleich sieht man, dass der Einfluss der Ladung proportional wächst dem Quadrate der elektrischen Kraft, also unabhängig ist vom Zeichen der Kraft, bezw. der Ladung. Zu beachten ist dabei, dass die Grössen $\mathfrak{P}''$, $\mathfrak{P}'$ sich nicht etwa auf die Substanz des Leiters beziehen, sondern auf die seiner Umgebung, z. B. der Luft, wenn der Leiter sich in Luft befindet.

Da wir haben (Bd. I, S. 77, Gleichung 121)

$$c_\vartheta = \vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_\vartheta,$$

so wäre

115) $$JS = \int \frac{dp}{d\vartheta}\, dv - \int R^2 \frac{d(2\mathfrak{P}'' - \mathfrak{P}')}{d\vartheta}\, dv + f(\vartheta).$$

Die Entropie verringert sich also um ein Glied proportional R^2 (und auch e'^2). Das ist der Grund, warum ich die von Herrn Duhem gewählte Darstellung der Entropie geladener Körper allein als lineare Function der Ladungen habe anzweifeln müssen (S. 229).

Unmittelbare Beobachtungen über die Energie der Elektro- oder Magnetostriction liegen nicht vor, wohl aber solche über die Striction selbst. Die meisten und sorgfältigsten für Elektrostriction verdankt man den Herren Duter[1]) und Quincke[2]), die im Wesentlichen zu gleichen Ergebnissen führten, und zum Theil mit den Voraussetzungen

[1]) Compt. rend. 87, 88. — [2]) Wiedem. Ann. 10, 161 ff. (1880); 19, 547 (1883).

der Theorie übereinstimmen. So sind die Constanten in den Gleichungen, welche die Volumenänderung eines Kugelcondensators feststellen, wie die entwickelten Formeln nachweisen, abhängig nur von der Substanz der die Belegungen trennenden Schicht, nicht aber von der innerhalb oder ausserhalb des Condensators befindlichen Substanz. Das hat Herr Quincke durch unmittelbaren Versuch bestätigt. Er fand, dass die Volumenänderung des inneren Raumes immer die nämliche war, ob der Condensator von Luft oder von Wasser umgeben war, trotz der 82 mal grösseren dielektrischen Capacität des Wassers. Ebenso war es für die Volumenänderung ohne Belang, ob der Condensator in seinem Innern Wasser oder Quecksilber enthielt. Das gleiche würde also auch für die Energie gelten.

Was den thatsächlichen Zusammenhang mit der elektrischen Kraft und den Abmessungen anbetrifft, so führe ich folgende Zusammenstellung für Kugelcondensatoren aus englischem Flintglas an, wobei ich bemerke, dass die beobachteten relativen Volumenänderungen sich auf den inneren Raum des Condensators beziehen, also auf $\frac{\Delta V_2}{V_2}$.

Aeusserer Durchmesser des Condensators $2r$ mm	Dicke der Condensatorschicht δ	Elektrische Kraft R							
		1	2	3	4	5	6	7	8
		Relative innere Volumenänderung $\frac{\Delta V_2}{V_2}\ 10^6$							
46,5	0,142	2,883	10,67	—	—	—	—	—	—
51,2	0,203	1,756	7,440	15,92	—	—	—	—	—
56,45	0,258	1,310	3,960	8,071	—	—	—	—	—
55,0	0,271	0,980	3,014	6,110	—	—	—	—	—
62,1	0,286	0,739	2,662	7,025	11,77	—	—	—	—
52,0	0,319	0,604	1,971	4,088	6,651	—	—	—	—
47,1	0,346	0,742	2,042	3,608	5,889	8,592	—	—	—
56,1	0,407	0,149	0,736	1,658	2,950	4,372	6,046	—	—
57,95	0,591	0,058	0,190	0,554	0,744	1,028	1,524	2,252	2,593

Die Kräfte sind als den angegebenen Schlagweiten bei der Ladung des Condensators proportional angenommen (S. 248 ff.). Die Zahlen sollten von links nach rechts wie die Quadrate von 1, 2, 3, ... wachsen. Das ist nur in erster Annäherung der Fall; im Allgemeinen wachsen die Zahlen langsamer als den Quadraten entspricht, namentlich bei den geringen Dicken der Condensatorschicht, bei den hohen Dicken wachsen sie rascher. Sehr bedeutend ist die Abhängigkeit von dieser Dicke. Die Annahme des Herrn Quincke, dass diese Abhängigkeit eine dem Quadrate der Dicke umgekehrt proportionale sein sollte, ist durch die mittlerweile erfolgten theoretischen Ausarbeitungen als nicht zutreffend

erwiesen [1]). Aber die Versuche lassen auch eine der Dicke proportionale Abhängigkeit, wie die theoretischen Näherungsformeln unter 100) bis 103) sie ergeben, nicht feststellen. Freilich sind die Zahlen auch nicht alle mit einander vergleichbar, weil die Radien ebenfalls verschieden sind. Doch findet die lineare Abhängigkeit auch nicht bei den zu fast gleichen Radien gehörenden Ergebnissen statt. Einem Mangel der Näherungsformeln kann man das nicht zuschreiben, weil selbst die grössten Dicken im Verhältniss zu den Radien immerhin nicht bedeutend sind.

Aehnlich waren die Ergebnisse für einen Kugelcondensator aus Glimmer. Auch hier stieg die Volumenänderung langsamer als das Quadrat der Ladung [2]). Ferner war sie für den Innenraum des Condensators in allen Fällen grösser als für den ganzen Condensator.

Das würde bedeuten, dass Glimmer durch elektrische Kräfte im Ganzen eine Volumenverminderung erfahren. Herr Quincke hat Aehnliches für gewisse Flüssigkeiten gefunden; es war für

	Rüböl	Mandelöl	Aether	
$10^6 \frac{\Delta V_2}{V_2}$	— 18,24	— 6,85	— 47,43	bei $e = 20$
	— 17,33	— 17,94	—	„ $e = 30$

Auch Wasser soll im Ganzen Volumenverminderung aufzuweisen haben, jedoch eine sehr geringfügige, die selbst bei hohen Ladungen nur ein halb Milliontel vom ursprünglichen Volumen betrug. Der Theorie braucht das nicht zu widersprechen, da die in den Gleichungen enthaltenen Coëfficienten auch negativ sein können, wie bald zu zeigen ist. Andere Flüssigkeiten zeigten Volumenvergrösserung, so war für

	Schwefelkohlenstoff	Alkohol	Steinöl	Terpentinöl	
$10^6 \frac{\Delta V_2}{V_2}$ . .	5,23	6,80	19,23	1,70	bei $e = 20$
	22,43	35,50	—	42,45	„ $e = 40$
	—	50,63	—	—	„ $e = 60$

Zahlen, aus denen man übrigens sieht, dass gegen die Theorie erhebliche Widersprüche bestehen.

Gase zeigten gar keine Volumenänderung.

Das Zeichen von $\frac{\Delta V_2}{V_2}$ hängt ab von dem des Factors $-\varkappa_2 + 4\varkappa_2'$,

[1]) Dem widersprechen die Formeln von Lorberg nur scheinbar. — [2]) In einem anderen Falle freilich soll die Volumenänderung, namentlich bei dünnen Glimmerschichten, rascher gestiegen sein, als dem Quadrate der Ladung entsprach, Wiedem. Ann. 19, 584 (1883), was den Verhältnissen an Glascondensatoren gleich kommen würde.

also von dem von $3\mathfrak{L}_2' - 2\mathfrak{L}_2''$ oder von $\mathfrak{L}_2 - 4\pi(3\varkappa' + 2\varkappa'')$, eine Grösse, die positiv oder negativ sein kann. Indessen ist zu beachten, dass möglicher Weise die von Herrn Quincke beobachteten Volumenänderungen überhaupt nur Differenzerscheinungen gewesen sind, denn die Voraussetzung der Theorie, dass nämlich der Condensator innen und aussen ganz mit absolut leitender Substanz bedeckt sein und namentlich, dass die Begrenzung seiner äusseren Umgebung sich in unendlicher Ferne befinden solle, damit nicht von dieser Begrenzung neue Drucke ausgehen können, war nicht erfüllt, zumal nicht die letztere.

Beobachtungen an röhrenförmigen Condensatoren ergaben stets eine Vergrösserung der Länge durch die Ladung. Wegen der Theorie solcher Condensatoren verweise ich auf die Ableitungen von Herrn Lorberg [1]).

Von Interesse ist noch, dass Herr Quincke die Volumen- und Längenänderungen in ziemlich starker Abhängigkeit von der Temperatur gefunden hat. Ich führe einige seiner Ermittelungen für die Längenänderung von Glasfäden an:

Temp. °C.	Flintglas				Thüringerglas				Temp. °C.
	Elektrische Kraft				Elektrische Kraft				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
	Längenänderung				Längenänderung				
3,1	3,02	10,10	20,12	41,32	1	1	1	1	0
28,1	3,10	11,52	26,94	57,08	2,09	1,98	2,90	> 2,58	15,5
54,7	3,68	16,22	36,92	>100	2,40	2,42	> 7,07	—	26,6
86,0	5,48	25,70	>100	—	2,09	4,06	—	—	32,0
94,1	5,02	31,70	—	—	7,69	> 6,12	—	—	42,2

Die Einheit für die Längenänderung ist eine willkürliche; was gezeigt werden sollte, erhellt aus obigen Zahlen, dass der Einfluss der elektrischen Kräfte sehr stark mit wachsender Temperatur zunimmt. Daraus würde folgen, dass die Constanten $\mathfrak{L}''$, $\mathfrak{L}'$ erheblich von der Temperatur abhängig sind und damit auch, dass die Polarisirungsenergie der Temperatur folgend bedeutend ansteigt. Das ist wichtig für die Deutung der thermodynamischen Formel 114) und für die Frage nach der Entropie geladener oder polarisirter Körper, denn wenn $\mathfrak{L}''$ und $\mathfrak{L}'$ nicht von der Temperatur abhängig befunden worden wären, würde die Gleichung 114) in die für nicht unter dem Einfluss elektrischer Kräfte stehende Körper geltende übergangen sein, und damit würde ein Hinweis, dass elektrisirte oder polarisirte Körper eine andere Entropie haben als nicht elektrisirte oder nicht polarisirte, verloren ge-

[1]) Wiedem. Ann. 21, 300 (1884).

gangen sein. Der Wichtigkeit dieser Schlüsse wegen führe ich noch weitere Zahlen nach Herrn Quincke an, die sich unmittelbar auf Volumenänderung eines Kugelcondensators beziehen:

Temp. °C.	Flintglas				Thüringerglas				Temp. °C.
	Elektrische Kraft				Elektrische Kraft				
	1	2	3	4	1	2	3	4	
	$\frac{\Delta V_2}{V_2}\,10^6$								
0	0,589	1,902	3,730	6,304	0,628	1,744	3,789	6,640	0
16,5	0,604	1,971	4,088	6,651	0,641	2,268	5,503	8,658	16,2
25,7	0,708	2,011	4,330	7,161	1,217	3,270	6,081	13,970	33,4
100	—	2,628	6,869	10,510	—	—	—	—	—

In allen Fällen wächst die Volumenänderung mit steigender Temperatur, sie sollte auch um so stärker wachsen, je grösser die elektrische Kraft ist, das trifft aber, wie man sich leicht überzeugt, nicht immer zu.

Noch sei erwähnt, dass die eigenartige Vertheilung der Druckkräfte in einem elektrischen Felde von Herrn Quincke auch durch Versuch nachgewiesen worden ist; eine Luftblase zwischen die Belegungen eines Condensators gebracht, verlängerte sich in Richtung der Kraftlinien und verkürzte sich quer zu ihnen. Nach Kirchhoff's[1]) Berechnungen für diesen Fall hätte die Verkürzung halb so gross sein sollen wie die Verlängerung.

Für die Magnetostriction gelten die nämlichen Beziehungen wie für die Elektrostriction. Gustav Kirchhoff hat auch hier einige Fälle behandelt, wegen deren auf seine Abhandlung verwiesen wird[2]).

Herr Quincke[3]) hat dann für diese Erscheinung sehr eingehende Untersuchungen angestellt. Er brachte eine magnetisch polarisirbare Flüssigkeit in ein U-Rohr mit langem, horizontalem Verbindungsstück und versetzte letzteres in das Kraftfeld zwischen die beiden breit gestalteten Pole eines Hufeisenmagneten. Die magnetischen Polarisirungskräfte bewirkten eine Längenänderung der Flüssigkeit in diesem Verbindungsstück, so dass die Flüssigkeit in den vertikalen Schenkeln anstieg. Die Summe des Ansteigens in beiden Schenkeln bezeichnet Herr Quincke als magnetische Steighöhe. Sie fand sich der Theorie entsprechend sehr nahe dem Quadrate der magnetischen Kraft proportional. Für uns von Interesse sind vor allem wieder die Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen, denn da für Magnetostriction die

[1]) Wiedemann's Ann. 25, 601 ff. (1885). — [2]) An gleicher Stelle. — [3]) Wiedem. Ann. 24, 347 ff. (1885).

thermodynamische Beziehung unter 114) ebenfalls gilt, nur dass R die magnetische Kraft bedeutet und $\mathfrak{L}''$, $\mathfrak{L}'$ sich auf magnetische Eigenschaften beziehen, ergiebt sich wieder ein Schluss auf die Entropie magnetischer oder magnetisirter Körper. Hier zeigte sich nun, entgegengesetzt dem Verhalten dielektrisch polarisirbarer Substanzen, eine Abnahme des Einflusses der magnetischen Kräfte mit wachsender Temperatur. Folgende Zusammenstellung (unten) dient zur Erhärtung. Die Feldstärke betrug zwischen 4400 und 5800 absolute Einheiten, die magnetisch polarisirbaren Flüssigkeiten waren wässerige Lösungen von Sulfaten und Chloraten.

Die Zahlen lassen keinen Zweifel über den Sinn des Temperatureinflusses. Thermodynamisch die Hauptsache ist, dass eine Abhängigkeit von der Temperatur überhaupt besteht.

Wegen des Einflusses, den die dielektrische oder magnetische Polarisirung überhaupt auf die Eigenschaften der Substanzen hat, muss auf die einschlägigen Lehrbücher verwiesen werden, für energetische thermodynamische Betrachtungen ist einstweilen aus dem zum Theil noch recht unvollkommenen und unsicheren Material nicht mehr zu entnehmen, als bereits Erwähnung gefunden hat.

Temperatur °C.	Magnetische Steighöhe mm	Temperatur °C.	Magnetische Steighöhe mm
$MnSO_4$ (Dichte = 1,4165)		$FeCl_2$ (Dichte = 1,2900)	
16,83	4,75	16,7	3,10
37,17	4,47	38,65	2,79
67,15	4,09	55,80	2,65
		64,10	2,58
$MnCl_2$ (Dichte = 1,3695)		84,85	2,49
14,14	6,04	$FeCl_3$ (Dichte = 1,5083)	
39,90	5,58	14,90	5,74
44,12	5,48	35,47	5,39
		51,55	5,13
$FeSO_4$ (Dichte = 1,2825)		62,20	4,94
17,0	2,01	71,80	4,82
45,8	1,93		
76,4	1,78	$CoSO_4$ (Dichte = 1,2584)	
91,15	1,70	11,25	2,33
54,40	1,92	36,10	2,10
32,15	2,05	58,45	2,01
14,25	2,12	84,95	1,91

92. Die kinetische Energie der Ströme und Magnete.

Die Energien, die wir bisher betrachtet haben, waren wesentlich statischer Art, wenn auch bei ihrer Umwandlung kinetische Energien mitspielten. Wir untersuchen nun die kinetische Energie der Ströme mit der die der Magnete zusammenhängt. Ich könnte mich auf die schon gegebenen allgemeinen Formeln beziehen, will jedoch zunächst zwei Theorien vortragen, deren jede, als sie geschaffen wurde, in der Wissenschaft einen gewaltigen Fortschritt bedeutete.

Helmholtz' Theorie der Stromenergie ist ein Theil seiner Arbeit „Ueber die Erhaltung der Kraft". Ich benutze auch, da es sich in diesem Falle um eine mehr historische Betrachtung handelt, Helmholtz' eigene Bezeichnungen. Es fliesse in einem Leiter, dessen Widerstand W ist, ein Strom von der Intensität J unter der Wirkung einer elektromotorischen Kraft A. Die Arbeit dieser Kraft innerhalb der Zeit dt ist nach Gleichung 54_1) in Abschnitt 88 in Wärmemaass $AJdt$ und in mechanischem Maass $aAJdt$, woselbst a das mechanische Wärmeäquivalent sein soll. Wenn weiter nichts geschieht, als dass der Strom fliesst, verzehrt sich jene Arbeit in der Bahn des Stromes und giebt nach Gleichung 3_1) auf S. 334 die Wärme aJ^2Wdt. Nun bewege sich aber ein Magnet. Das Potential des Stromes auf den Magnet sei JV, so ist die Arbeit, die der Strom bei dieser Bewegung des Magnetes innerhalb der Zeit dt verwendet, $J\frac{dV}{dt}dt$. Also giebt das Princip der Erhaltung der Energie

1) $$aAJdt = aJ^2Wdt + J\frac{dV}{dt}dt$$

oder

2) $$J = \frac{A - \frac{1}{a}\frac{dV}{dt}}{W}.$$

„Wir können die Grösse $\frac{1}{a}\frac{dV}{dt}$ als eine neue elektromotorische Kraft bezeichnen, als die des Inductionsstromes". Das ist die berühmte Begründung des Inductionsstromes. Nennen wir die jetzige elektromotorische Kraft A', so wäre also

3) $$A' = A - \frac{1}{a}\frac{dV}{dt},$$

und die kinetische Energie des Stromes, in Wärmeeinheiten gemessen, nach Gleichung 54_1) in Abschnitt 88

4_1) $$E_s' = JA' = J\left(A - \frac{1}{a}\frac{dV}{dt}\right).$$

Das Potential V ist dabei so gerechnet, dass sein Endwerth abzüglich seines Anfangswerthes gleich ist dem Gewinn an lebendiger Kraft, den der Magnet bei der Bewegung aus der ersten Lage in die Endlage erfährt. Das ist also entgegengesetzt dem hier sonst angewendeten Sinne. Nehmen wir das hier bis jetzt benutzte Zeichen und setzen $V = -U_{ms}$, $aA = E$, so haben wir für die Aenderung der kinetischen Energie in der Zeit dt in den bisherigen Festsetzungen

$$4_2) \qquad dE_s = JE\,dt + J\frac{dU_{ms}}{dt}\,dt.$$

„Werden zwei geschlossene Stromleiter gegen einander bewegt, so kann die Intensität des Stromes in beiden verändert werden. Ist V ihr Potential für die Stromeinheit gegen einander, so muss wie in den vorigen Fällen und aus denselben Gründen sein

$$5) \qquad A_1 J_1 + A_{11} J_{11} = J_1^2 W_1 + J_{11}^2 W_{11} + \frac{1}{a} J_1 J_{11} \frac{dV}{dt}.$$

Ist nun die Stromintensität in dem einen Leiter W_{11} sehr viel geringer als in dem anderen W_1, so dass die elektromotorische Inductionskraft, welche von W_{11} in W_1 erregt wird, gegen die Kraft A_1 verschwindet und wir $J_1 = \frac{A_1}{W_1}$ setzen können, so erhalten wir aus Gleichung 5)

$$6) \qquad J_{11} = \frac{A_{11} - \frac{1}{a} J_1 \frac{dV}{dt}}{W_{11}}.$$

Die elektromotorische Inductionskraft ist also dieselbe, welche ein Magnet erregen würde, der dieselbe elektrodynamische Kraft hat als der inducirende Strom. Dieses Gesetz hat W. Weber experimentell erwiesen [1]).

Ist dagegen die Intensität in W_1 verschwindend klein gegen die in W_{11}, so findet sich

$$7) \qquad J_1 = \frac{A_1 - \frac{1}{a} J_{11} \frac{dV}{dt}}{W_1}.$$

Die elektromotorischen Kräfte der Leiter auf einander sind sich also gleich, wenn die Stromintensitäten gleich sind, wie auch die Form der Leiter sein mag."

Für die Aenderung der kinetischen Energie der Ströme haben wir in beiden Fällen

$$8) \qquad dE_s' = J_1 E_1\,dt + J_{11} J_1 \frac{dU_{s''s'}}{dt}\,dt,$$

---

[1]) Elektrodynamische Maassbestimmungen, S. 71 bis 75.

9) $$dE_s'' = J_{11} E_{11} dt + J_1 J_{11} \frac{dU_{s's''}}{dt} dt,$$

und die Aenderung der ganzen kinetischen Energie beider Ströme wäre

10) $$dE_s = J_1 E_1 dt + J_{11} E_{11} dt + J_{11} J_1 \frac{dU_{s's''}}{dt} dt + J_{11} J_1 \frac{dU_{s''s'}}{dt} dt.$$

Wie diese Theorie erweitert werden kann, ist klar. Die Hauptsache ist, dass für den von Helmholtz allein betrachteten Fall einer Unveränderlichkeit der Stromintensitäten die Aenderung der kinetischen Energie sich darstellt als eine Summe von Gliedern, von denen ein Theil lineare Function dieser Stromintensitäten ist, ein anderer Function zweiten Grades. Bekanntlich ist die Abhandlung von Helmholtz im Jahre 1847 erschienen. Die nun zu behandelnde allgemeine Maxwell'sche Theorie führt in dieser Beschränkung zu dem gleichen Ergebniss.

Wir sehen von der von äusseren elektromotorischen Kräften hervorgebrachten Energie ab, ebenso von der Energie von Magneten. Also es sei ein System von Leitern gegeben, die sich gegen einander beliebig bewegen und in denen Ströme fliessen, deren Intensitäten zu einer bestimmten Zeit t sind $\dot{y}_1, \dot{y}_2, \dot{y}_3, \ldots, \dot{y}_n$. Diese $\dot{y}$ bedeuten Differentialquotienten der ganzen von einem bestimmten Moment durch eine Querschnittseinheit der betreffenden Leiter geflossenen Elektricitätsmengen. Nennen wir letztere $y_1, y_2, y_3, \ldots, y_n$, so wäre

11) $$\dot{y}_1 = \frac{dy_1}{dt}, \quad \dot{y}_2 = \frac{dy_2}{dt}, \quad \dot{y}_3 = \frac{dy_3}{dt}, \ldots, \dot{y}_n = \frac{dy_n}{dt}.$$

Die Lage der Leiter im Raume sei bestimmt durch Parameter (etwa Coordinaten) $x_1, x_2, x_3, \ldots, x_r$. Die Geschwindigkeiten wären also

12) $$\dot{x}_1 = \frac{dx_1}{dt}, \quad \dot{x}_2 = \frac{dx_2}{dt}, \quad \dot{x}_3 = \frac{dx_3}{dt}, \ldots, \dot{x}_r = \frac{dx_r}{dt}.$$

Die von der Bewegung herrührende kinetische Energie ist dann nach den Grundsätzen der Mechanik

13_1) $$E_b = \tfrac{1}{2}(A_{11}\dot{x}_1^2 + A_{12}\dot{x}_1\dot{x}_2 + \cdots + A_{1r}\dot{x}_1\dot{x}_r + A_{21}\dot{x}_2\dot{x}_1 + A_{22}\dot{x}_2^2 + \cdots + A_{2r}\dot{x}_2\dot{x}_r + \cdots + A_{rr}\dot{x}_r^2).$$

Die A sind jedenfalls von den $\dot{x}$ unabhängig. Maxwell stellt nun die y auf völlig gleiche Stufe mit den x. Er setzt hiernach die kinetische Energie der Ströme für sich allein

14_1) $$E_s = \tfrac{1}{2}(B_{11}\dot{y}_1^2 + B_{12}\dot{y}_1\dot{y}_2 + \cdots + B_{1n}\dot{y}_1\dot{y}_n + B_{21}\dot{y}_2\dot{y}_1 + B_{22}\dot{y}_2^2 + \cdots + B_{2n}\dot{y}_2\dot{y}_n + \cdots + B_{nn}\dot{y}_n^2).$$

Die B sind von den $\dot{y}$ unabhängig.

Wenn nun durch die Bewegungen die Ströme und durch die Ströme die Bewegungen beeinflusst werden können, wird noch eine kinetische Energie hinzukommen, welche von den $\dot{x}$ und $\dot{y}$ abhängig ist; diese setzt Maxwell folgerichtig

$$15_1) \quad E_{bs} = C_{11}\dot{x}_1\dot{y}_1 + C_{12}\dot{x}_1\dot{y}_2 + \cdots + C_{1n}\dot{x}_1\dot{y}_n + C_{21}\dot{x}_2\dot{y}_1 + C_{22}\dot{x}_2\dot{y}_2 + \cdots + C_{2n}\dot{x}_2\dot{y}_n + \cdots + C_{\nu n}\dot{x}_\nu\dot{y}_n.$$

Die C sind von den $\dot{x}$, $\dot{y}$ unabhängig.

Die ganze kinetische Energie ist

$$16) \quad E = E_b + E_s + E_{bs},$$

und sie ist, allgemein gesprochen, eine Function zweiten Grades der $\nu + n$ Variabeln $\dot{x}$, $\dot{y}$, deren Coëfficienten jeder eine Function aller x und aller y sein kann.

Hinsichtlich dieser Coëfficienten nun, von denen alles abhängt, hat Maxwell eine Reihe von Aussagen gemacht, die viel besprochen und bezweifelt sind. Ich gebe diese Aussagen wieder und schliesse daran an, was ich ich selbst zu bemerken habe [1]) und was von anderen Forschern herrührt.

Die erste Bemerkung bezieht sich auf die Abhängigkeit von den Elektricitätsmengen y. Wenn man die Leiter in Ruhe und die Ströme constant hält, ändert sich an der kinetischen Energie erfahrungsmässig nichts. Gleichwohl wachsen die hindurchgegangenen Elektricitätsmengen y stetig an. Also müssen die Coëfficienten von diesen Elektricitätsmengen unabhängig sein, weil andernfalls die kinetische Energie sich stetig ändern würde. Diese Aussage Maxwell's kann aber nur für die Coëfficienten der Energie E_s zutreffen, denn wenn die $\dot{x}$ Null sind, verschwinden die Energien E_b und E_{bs} überhaupt, es kann also über deren Coëfficienten auch nichts ermittelt werden, es mögen diese Coëfficienten sehr wohl Functionen der y sein. Dieses ist die Hauptbemerkung, welche zu machen ist, und von ihr hängt alles andere ab. Nämlich Maxwell benutzt die bekannten Lagrange'schen Gleichungen, um aus der kinetischen Energie alle rein mechanischen (ponderomotorischen) und elektrischen Kräfte abzuleiten. Bezeichnet man mit X eine Kraft, welche eine Coordinate x zu vergrössern strebt, so ist nach Lagrange

$$17) \quad X = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial E}{\partial x}.$$

Bedeutet weiter Y eine Kraft, welche eine Elektricitätsmenge y vergrössert, so hätten wir nach Analogie

---

[1]) Zum Theil schon enthalten in meiner Uebersetzung des Maxwell'schen Lehrbuches der Elektricität und des Magnetismus 2, 259 ff. (1883).

18) $$Y = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E}{\partial \dot{y}}\right) - \frac{\partial E}{\partial y}.$$

Hiernach wäre zunächst

19) $$X_b = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial E_b}{\partial x}, \quad X_s = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_s}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial E_s}{\partial x},$$

$$X_{bs} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}}\right) - \frac{\partial E_{bs}}{\partial x}.$$

Schon die erste dieser drei Beziehungen lässt nicht ohne Weiteres die Deutung zu, die ihr Maxwell zugeschrieben hat. Da nämlich für ihn keine der Energien von y abhängen soll, meint er, dass die erste Beziehung lediglich die Gleichungen der Mechanik ergiebt. Müssen wir aber E_b auch als Function der y ansehen, so wird X_b sowohl von diesen y als auch von den $\dot{y}$ abhängen. Und diese ponderomotorischen Kräfte wären von dreierlei Art; eine Kraft proportional den Stromintensitäten und den Geschwindigkeiten, eine zweite abhängig von den Elektricitätsmengen und den Beschleunigungen, eine dritte bestimmt abermals durch die Elektricitätsmengen und ausserdem durch Quadrate und Producte der Geschwindigkeiten. Schreiben wir

13_2) $$E_b = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{i=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\nu} A_{i\varkappa}\dot{x}_i\dot{x}_\varkappa,$$

so wird

20) $$\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_i} = A_{i1}\dot{x}_1 + A_{i2}\dot{x}_2 + \cdots + A_{i\nu}\dot{x}_\nu = \sum_{l=1}^{l=\nu} A_{il}\dot{x}_l,$$

21) $$\frac{\partial E_b}{\partial x_i} = \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\nu}\frac{\partial A_{l\varkappa}}{\partial x_i}\dot{x}_l\dot{x}_\varkappa, \quad l = 1, 2, 3, \ldots, \nu.$$

Hiernach wäre der erste Theil der noch zu berücksichtigenden Kraft

22_1) $$X_b' = \left(\frac{\partial A_{i1}}{\partial y_1}\dot{x}_1 + \frac{\partial A_{i2}}{\partial y_1}\dot{x}_2 + \cdots\right)\dot{y}_1 + \left(\frac{\partial A_{i1}}{\partial y_2}\dot{x}_1 + \frac{\partial A_{i2}}{\partial y_2}\dot{x}_2 + \cdots\right)\dot{y}_2 + \cdots$$

oder

22_2) $$X_b' = \sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\frac{\partial A_{il}}{\partial y_\varkappa}\dot{x}_l\dot{y}_\varkappa.$$

Auf diese Kraft kommen wir noch zurück.

Von den von y abhängenden Kräften lautet die eine

23) $$X_b'' = A_{i1}\frac{d\dot{x}_1}{dt} + A_{i2}\frac{d\dot{x}_2}{dt} + \cdots = \sum_{l=1}^{l=\nu} A_{il}\frac{d\dot{x}_l}{dt}.$$

Die andere wäre

$$24) \quad X_b''' = \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\nu}\frac{\partial A_{il}}{c\,x_\varkappa}\,\dot{x}_l\,\dot{x}_\varkappa - \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\nu}\frac{\partial A_{l\varkappa}}{\partial x_i}\,\dot{x}_l\,\dot{x}_\varkappa$$

$$= \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=\nu}\left(\frac{\partial A_{il}}{\partial x_\varkappa} - \frac{\partial A_{l\varkappa}}{\partial x_i}\right)\dot{x}_l\,\dot{x}_\varkappa.$$

Die zweite und die dritte Kraft verbinden sich mit der allgemeinen rein mechanischen Kraft und sie würden nur besagen, dass die zur Bestimmung dieser Kraft dienenden Coëfficienten von den Ladungen der Körper abhängen. Wenn mitgeführte Elektricität als Convectionsstrom in Folge ihrer Bewegung mit einer Masse wirklich ein magnetisches Kraftfeld um sich schafft, bedarf es dazu einer Energie. Sie schafft es nicht bloss zu Beginn ihrer Bewegung etwa stossweise, sondern in jedem Moment, denn sie führt es mit sich auf ihrer Bahn, und so lange die Bewegung andauert, hält sich dieses Kraftfeld, und es folgt jeder Aenderung der Bewegung. Das heisst, es findet ausser der mechanischen Arbeitsausgabe stetig auch eine elektrische statt. Der Körper bedarf zu seiner Bewegung geladen einer grösseren Energie als ungeladen, so, als ob er grössere Trägheit besässe, ja eine solche, die nicht ein für allemal vorhanden ist, sondern sich ständig herstellt und ganz der Bewegung folgt. Ob ein solches Verhalten bewegter elektrischer Körper festgestellt ist, weiss ich nicht, habe ich auch nicht ermitteln können. Allein theoretisch muss es bestehen, falls eben Convectionsströme magnetische Felder schaffen. Es ist also gut, dass die wundervolle Maxwell'sche Theorie dem nicht widerspricht, in den Kräften X_b'' und X_b''' wären in Folge der zulässigen Abhängigkeit der Coëfficienten von den Ladungen die accessorischen Kräfte enthalten, freilich, wie ich hinzufügen muss, nicht für alle Fälle, sondern nur, wenn die mechanische kinetische Energie von der geometrischen Configuration des sich bewegenden Systems abhängt, d. h. also wesentlich, wenn relative Bewegungen im System vorhanden sind. Ob das mit dem, was früher über den Convectionsstrom gesagt ist (S. 229), zusammenhängt, lasse ich dahingestellt. Es ist aber nicht ohne Interesse, dass auch von dieser Seite gegen den Convectionsstrom eine gewisse Schwierigkeit sich geltend macht.

Wenn der gewöhnliche Leitungsstrom nach der jetzt fast herrschenden Ansicht gleichfalls nichts weiter sein sollte als ein Convectionsstrom, nämlich von Elektronen, so würde diese Schwierigkeit auch für ihn bestehen. Oder besser, das, was wir „elektrischen Widerstand" nennen, würde einer theilweisen Umdeutung bedürfen, da die stetige Neuschaffung des magnetischen Feldes für jedes Elektron auch hier vorhanden ist, sie nur nicht bemerkbar wird, weil immer ein Elektron an Stelle eines anderen tritt. Wollte man hier und im früheren Falle eines einzelnen bewegten Körpers meinen, dass, während das magne-

tische Feld fortwährend geschaffen wird, es andererseits doch auch fortwährend vernichtet wird, so dass insgesammt ein Energieaufwand nicht stattfindet, so müsste darauf erwidert werden, dass dann das Aequivalent in einer Erwärmung der Bahn (und der Umgebung) gefunden werden müsste, was beim Leitungsstrom zulässig wäre, aber bei einem eigentlichen Convectionsstrom kaum zugegeben werden würde. Wenigstens sind mir Beobachtungen hierüber nicht bekannt. Ausserdem aber könnte die vorbezeichnete Trägheitswirkung der Elektricität davon nicht berührt werden.

Ueber die zweite Gleichung unter 19) ist nichts besonderes zu bemerken. Da E_s von den $\dot{x}$ nicht abhängt, folgt

$$25_1) \qquad X_s = -\frac{\partial E_s}{\partial x}.$$

Das ist die gewöhnliche elektromagnetische Kraft und man hat, indem

$$14_2) \qquad E_s = \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=n}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} B_{l\varkappa}\dot{y}_l\dot{y}_\varkappa$$

gesetzt wird, für die Kraft, welche irgend eines der x, etwa x_i zu verkleinern strebt,

$$25_2) \qquad X_s = -\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=n}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\dot{y}_l\dot{y}_\varkappa\frac{\partial B_{l\varkappa}}{\partial x_i}.$$

Die B nennt man bekanntlich Potentialfunctionen der Ströme auf sich selbst und auf einander.

Gehen wir zu den Kräften über, welche durch die dritte Gleichung unter 19) gegeben sind. Indem wir schreiben

$$15_2) \qquad E_{bs} = \sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} C_{l\varkappa}\dot{x}_l\dot{y}_\varkappa,$$

zerfällt die ganze nach der Lagrange'schen Gleichung sich ergebende Kraft in vier Theile, nämlich für eines der x, etwa $\dot{x}_i$

$$26) \qquad X'_{bs} = +\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} C_{i\varkappa}\frac{d\dot{y}_\varkappa}{dt},$$

$$27) \qquad X''_{bs} = +\sum_{l=1}^{l=n}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\frac{\partial C_{i\varkappa}}{\partial y_l}\dot{y}_l\dot{y}_\varkappa,$$

$$28) \qquad X'''_{bs} = +\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\frac{\partial C_{i\varkappa}}{\partial x_l}\dot{x}_l\dot{y}_\varkappa,$$

$$29) \qquad X''''_{bs} = -\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial C_{ix}}{\partial x_i}\, \dot{x}_l \dot{y}_x.$$

Die erste Kraft ist es, welche vor allem **Maxwell** dazu veranlasst hat, die Energie E_{bs} als nicht vorhanden anzusehen. Diese Kraft hängt von den **Veränderungen** der Stromintensität ab; sie würde so wirken, als wenn die Elektricität Masse besässe. Eine Drahtrolle horizontal in ihrer Mitte an einen Faden gehängt, müsste sich um den Faden als Axe drehen, sowie man in sie einen Strom sendet oder sowie man den Strom unterbricht, überhaupt sowie man den Strom zu- oder abnehmen lässt. Einen solchen Versuch hat **Maxwell** gemacht, ohne die zu erwartende Drehung feststellen zu können. Nun zeigt der Ausdruck für diese erste Kraft X'_{bs}, dass sie nicht anders Null sein kann — falls eben die $\frac{d\dot{y}}{dt}$ von Null verschieden sind, als wenn alle Coëfficienten C einzeln Null sind, d. h. als wenn E_{bs} überhaupt nicht vorhanden ist. Giebt man die Beweiskraft des **Maxwell**'schen Versuches zu, so bleibt nichts anderes übrig, als E_{bs} fortzulassen. Indessen sind gegen diese Beweiskraft begründete Zweifel vorhanden, worüber später; ein Zwang von der Energie E_{bs} abzusehen besteht also nicht, eher ist Anlass vorhanden, ihre Existenz anzunehmen. Thun wir das, so haben wir noch die drei weiteren Kräfte zu untersuchen.

Die zweite Theilkraft hat als Function der Stromintensitäten genau denselben Ausdruck wie die Kraft X_s, die eigentliche elektroponderomotorische Kraft, nur sind ihre Coëfficienten Differentialquotienten der Elektricitätsmengen, nicht mehr der Coordinaten. Wir hätten aber

$$30_1) \qquad X_s + X''_{bs} = -\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=n}\sum_{x=1}^{x=n} \dot{y}_l \dot{y}_x \left(\frac{\partial B_{lx}}{\partial x_i} - 2\frac{\partial C_{ix}}{\partial y_l}\right).$$

Setzen wir hier

$$31) \qquad B_{lx} - 2\int \frac{\partial C_{ix}}{\partial y_l}\, dx_i = \overline{B}^{(i)}_{lx},$$

so wäre wieder

$$30_2) \qquad X_s + X''_{bs} = -\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=n}\sum_{x=1}^{x=n} \dot{y}_l \dot{y}_x \frac{\partial \overline{B}^{(i)}_{lx}}{\partial x_i},$$

von der Form von X_s und abermals wie X_s von jeder Bewegung unabhängig, nur ist $\overline{B}^{(i)}_{lx}$ eine andere Grösse als B_{lx}, selbst wenn sie, weil die C etwa lineare Functionen der y sind, von den y unabhängig sein sollte. Trotzdem also $X'_s + X''_{bs}$ an sich von der Bewegung nicht mehr abhängt, ist doch diese Kraft in Folge der Bewegung eine andere als ohne Bewegung. Die Bewegung in Verbindung mit der Elektricität leitet plötzlich etwas ein, wodurch die ponderomotorischen Kräfte sich in bestimmter, mit Bezug auf die **Bewegung** constanter Weise ändern.

Das ist freilich schwer zu verstehen. Verschwinden kann die Kraft X''_s nur, wenn die C von den y nicht abhängen. Doch gehen wir erst weiter.

Die dritte und vierte Theilkraft setzen sich zu einer Kraft zusammen, sie geben

$$32) \qquad X'''_s + X''''_s = \sum_{l=1}^{l=\nu} \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \dot{x}_l \dot{y}_\varkappa \left(\frac{\partial C_{i\varkappa}}{\partial x_l} - \frac{\partial C_{l\varkappa}}{\partial x_i} \right).$$

Diese Kraft ist unmittelbar abhängig von den Geschwindigkeiten und ausserdem von den Stromstärken. Sie ändert ihren Sinn, wenn alle Ströme ihre Richtung wechseln, ebenso wenn es alle Bewegungen thun. Darin braucht man nichts bedenkliches zu sehen, denn wir wissen ja, dass Ströme in ihrer ganzen Umgebung einen gewissen Zustand hervorrufen, der sich umkehrt, wenn die Ströme umgekehrt werden. Darauf könnten wir auch diesen Einfluss auf die ponderomotorischen Kräfte zurückführen. Sollen Kräfte der obigen Art nicht bestehen, so muss entweder von E_{bs} abgesehen werden, oder wir müssen allgemein haben

$$33_1) \qquad \frac{\partial C_{i\varkappa}}{\partial x_l} = \frac{\partial C_{l\varkappa}}{\partial x_i}, \quad l = 1, 2, \ldots, \nu; \quad \varkappa = 1, 2, \ldots, n; \quad i = 1, 2, \ldots, \nu.$$

Ausgeschrieben hätten wir für ein i

$$33_2) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{i1}}{\partial x_1} = \frac{\partial C_{11}}{\partial x_i}, \; \frac{\partial C_{i1}}{\partial x_2} = \frac{\partial C_{21}}{\partial x_i}, \ldots, \; \frac{\partial C_{i1}}{\partial x_\nu} = \frac{\partial C_{\nu 1}}{\partial x_i}; \\ \frac{\partial C_{i2}}{\partial x_1} = \frac{\partial C_{12}}{\partial x_i}, \; \frac{\partial C_{i2}}{\partial x_2} = \frac{\partial C_{22}}{\partial x_i}, \ldots, \; \frac{\partial C_{i2}}{\partial x_\nu} = \frac{\partial C_{\nu 2}}{\partial x_i}; \\ \text{u. s. f.} \\ \frac{\partial C_{in}}{\partial x_1} = \frac{\partial C_{1n}}{\partial x_i}, \; \frac{\partial C_{in}}{\partial x_2} = \frac{\partial C_{2n}}{\partial x_i}, \ldots, \; \frac{\partial C_{in}}{\partial x_\nu} = \frac{\partial C_{\nu n}}{\partial x_i}. \end{array} \right\} i = 1, 2, \ldots, \nu$$

Solche Systeme zu νn Gleichungen gäbe es ν. Die Gesammtzahl der Gleichungen betrüge $\nu^2 n$. In jedem System sind aber, wie man bemerkt, n Identitäten, so dass die Zahl der übrig bleibenden Gleichungen νn $(\nu - 1)$ beträgt. Die Zahl der Grössen C ist νn. Wie viele unbestimmte Factoren jede enthält, ist selbstverständlich nicht anzugeben. Unter Umständen könnten also die Bedingungen wohl erfüllt sein.

Uebrigens sieht man, dass für $l = i$ die Factoren von $\dot{x}_l \dot{y}_\varkappa$ identisch Null sind. Unter allen Umständen hängt also die in Frage stehende Kraft gerade von der Aenderung derjenigen Coordinate nicht ab, die durch diese Kraft geändert werden soll, sondern von derjenigen aller anderen Coordinaten.

Eine Kraft nach Art der jetzt betrachteten, hatten wir bereits bei der rein mechanischen Bewegung geladener Körper in der Kraft X'_b,

deren Ausdruck unter Gleichung 22_2) angegeben ist. Wollen wir sie mit dieser zusammenfassen, so wäre

$$34) \quad X_b' + X_b''' + X_b'''' = \sum_{l=1}^{l=\nu} \sum_{x=1}^{x=n} \left(\frac{\partial A_{il}}{\partial y_x} + \frac{\partial C_{ix}}{\partial x_l} - \frac{\partial C_{lx}}{\partial x_i} \right) \dot{x}_l \dot{y}_x$$

Dann hängt die Gesammtkraft von der Bewegung aller Leiter ab. Ob diese Gesammtkraft identisch verschwinden kann, indem allgemein ist

$$35) \quad \frac{\partial A_{il}}{\partial y_x} + \frac{\partial C_{ix}}{\partial x_l} - \frac{\partial C_{lx}}{\partial x_i} = 0,$$

lässt sich nicht bejahen und nicht verneinen.

Wir gewinnen weitere Gesichtspunkte, wenn wir auch die elektromotorischen Kräfte untersuchen.

Zunächst wieder den von der mechanischen Energie herrührenden Theil. Er ist, da E_b von den $\dot{y}$ nicht abhängt, nach Gleichung 18)

$$36_1) \quad Y_b = - \frac{\partial E_b}{\partial y}.$$

Nach Maxwell giebt das Null, weil E_b von den y nicht abhängen soll. Sonst hätten wir

$$36_2) \quad Y_b = - \frac{1}{2} \sum_{l=1}^{l=\nu} \sum_{x=1}^{x=\nu} \frac{\partial A_{lx}}{\partial y_i} \dot{x}_l \dot{x}_x, \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n.$$

Diese elektromotorische Kraft würde bestehen, wenn die sich bewegenden Körper geladen sind, und sie würde unmittelbar von der Bewegung abhängen. Geladene Körper, wenn sie sich bewegen, sollen allerdings elektromotorische Kräfte hervorbringen, und zwar, wenn ihre Ladungen geändert werden oder Relativbewegungen stattfinden. Das wäre die wohl sicher festgestellte Induction der Convectionsströme und kann mit dem obigen wohl in Beziehung stehen. Aber allgemein besagt die obige Gleichung wohl mehr als die Erfahrung selbst über Convectionsströme bewilligt. Würde sich ein einzelner geladener Körper im freien Raume bewegen, so müsste er in sich eine elektromotorische Kraft proportional dem Quadrat seiner Geschwindigkeit induciren. Wenn ich nicht irre, hat Faraday Versuche gemacht, ob in Drähten, wenn man sie fallen lässt, Ströme entstehen. Die Versuche sind negativ verlaufen, aber die Drähte waren nicht geladen. Aus anderen Versuchen über Convectionsströme könnte man wohl auch in dieser Hinsicht auf ein negatives Ergebniss schliessen. Gleichwohl braucht die Gleichung 36_2) selbst nicht verworfen zu werden, sie kann mindestens bei relativen Bewegungen bestehen.

Die zweite elektromotorische Kraft ist

$$37) \quad Y_s = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial E_s}{\partial \dot{y}} \right) - \frac{\partial E_s}{\partial y}.$$

Sie bietet nur das Bekannte, da eben mit Maxwell E_s als von den y unabhängig angesehen werden muss.

Die dritte ist

38) $$Y_{bs} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{y}}\right) - \frac{\partial E_{bs}}{\partial y}.$$

Nehmen wir nur das erste Glied. Darin ist für irgend ein $\dot{y}$ etwa $\dot{y}_i$

39) $$\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{y}_i} = C_{1i}\dot{x}_1 + C_{2i}\dot{x}_2 + \cdots + C_{\nu i}\dot{x}_\nu = \sum_{l=1}^{l=\nu} C_{li}\dot{x}_l,$$

also eine lineare Function der Geschwindigkeiten. Somit giebt das erste Glied folgende Kräfte. Zunächst

40) $$Y'_{bs} = C_{1i}\frac{d\dot{x}_1}{dt} + C_{2i}\frac{d\dot{x}_2}{dt} + \cdots + C_{\nu i}\frac{d\dot{x}_\nu}{dt}.$$

Diese Kraft hat Maxwell hervorgehoben. Sie würde auftreten, wenn Leiter — geladene oder ungeladene — eine wechselnde Bewegung haben und würde abhängen von der Beschleunigung. Maxwell meint, eine solche elektromotorische Kraft sei nicht festgestellt. Aber nach den jetzt vorliegenden Erfahrungen ist das doch nicht sicher. Für Elektrolyte wenigstens glaubt Herr Colley[1]) eine solche Kraft erwiesen zu haben. Er liess eine mit einer nahezu concentrirten wässerigen Jodcadmiumlösung gefüllte Röhre, deren Enden leitend mit einem Galvanometer verbunden waren und blieben, aus einer bestimmten Höhe fallen und auf der Erde in einen Sandhaufen einsinken. Beim Fallen wächst die Geschwindigkeit, beim Einsinken in den Sand nimmt die Geschwindigkeit ab. Entsteht durch die Bewegungsänderung ein Strom im Elektrolyt, so muss dieser während des Einsinkens in den Sand entgegengesetzt gerichtet sein wie während des Fallens. Herr Colley hat nicht nur einen Strom überhaupt festgestellt, sondern auch den Sinn in der angegebenen Weise. Er schiebt ihn freilich auf die ungleiche Beweglichkeit der Jodcadmiumsäure, worüber später. Also auch nach ihm würde ein metallischer Leiter in diesem Falle keinen Strom aufweisen. Vielleicht ist das aber doch der Fall nach den jetzigen Kenntnissen über die inducirende Wirkung geladener Körper durch Bewegungsänderungen und nach der jetzigen Ansicht über die Leitung der Ströme in Metallen und die verschiedene Beweglichkeit der Elektronen.

Die elektromotorische Kraft Y'_{bs} ist ein Gegenstück zu der ponderomotorischen X'_{bs}. Wenn jene besteht, wie nach Herrn Colley's Versuchen zu schliessen, wird man diese nicht verneinen können, da in beiden Kräften die gleichen Coëfficienten vertreten sind.

Von Maxwell, entsprechend seiner Annahme, dass die C von den

[1]) Wiedem. Ann. 17, 55 ff. (1882).

x und den y nicht abhängen (überhaupt Null sind), nicht discutirt sind die weiter noch möglichen Kräfte

41) $$Y''_{bs} = \left(\frac{\partial C_{1i}}{\partial x_1}\dot{x}_1 + \frac{\partial C_{1i}}{\partial x_2}\dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial C_{1i}}{\partial x_\nu}\dot{x}_\nu\right)\dot{x}_1 + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial x_1}\dot{x}_1 + \frac{\partial C_{2i}}{\partial x_2}\dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial C_{2i}}{\partial x_\nu}\dot{x}_\nu\right)\dot{x}_2$$

u. s. f.

und

42) $$Y'''_{bs} = \left(\frac{\partial C_{1i}}{\partial y_1}\dot{y}_1 + \frac{\partial C_{1i}}{\partial y_2}\dot{y}_2 + \cdots + \frac{\partial C_{1i}}{\partial y_n}\dot{y}_n\right)\dot{x}_1 + \left(\frac{\partial C_{2i}}{\partial y_1}\dot{y}_1 + \frac{\partial C_{2i}}{\partial y_2}\dot{y}_2 + \cdots + \frac{\partial C_{2i}}{\partial y_n}\dot{y}_n\right)\dot{x}_2$$

u. s. f.

Die erste davon entspricht der Kraft Y_b nach den Gleichungen 36), sie ist ebenfalls eine Function zweiten Grades der Geschwindigkeiten. Sie kann mit ihr zusammengethan werden und giebt dann

43) $$Y_b + Y''_{bs} = -\frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\left(\frac{\partial A_{l\varkappa}}{\partial y_i} - 2\frac{\partial C_{\varkappa i}}{\partial x_l}\right)\dot{x}_l\dot{x}_\varkappa.$$

Soll die ganze Kraft Null werden, so müsste man haben für jedes i

44) $$\frac{1}{2}\frac{\partial A_{11}}{\partial y_i} = \frac{\partial C_{1i}}{\partial x_1},\quad \frac{1}{2}\left(\frac{\partial A_{12}}{\partial y_i} + \frac{\partial A_{21}}{\partial y_i}\right) = \frac{\partial C_{1i}}{\partial x_2} + \frac{\partial C_{2i}}{\partial x_1}$$ u. s. f.

Gleichungen, welche offenbar in Beziehung stehen zu den unter 35) gegebenen.

Die elektromotorische Kraft Y'''_{bs} ist erstens proportional den Geschwindigkeiten und zweitens proportional den Stromintensitäten. Bildet man aber die elektromotorische Kraft Y_s, so giebt sie nach Gleichung 37) für jedes i die beiden Kräfte

45) $$Y'_s = B_{1i}\frac{d\dot{y}_1}{dt} + B_{2i}\frac{d\dot{y}_2}{dt} + \cdots + B_{ni}\frac{d\dot{y}_n}{dt}$$

und

46) $$Y''_s = \left(\frac{\partial B_{1i}}{\partial x_1}\dot{x}_1 + \frac{\partial B_{1i}}{\partial x_2}\dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial B_{1i}}{\partial x_\nu}\dot{x}_\nu\right)\dot{y}_1 + \left(\frac{\partial B_{2i}}{\partial x_1}\dot{x}_1 + \frac{\partial B_{2i}}{\partial x_2}\dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial B_{2i}}{\partial x_\nu}\dot{x}_\nu\right)\dot{y}_2$$

u. s. f.

Die letztere Inductionskraft ist die bekannte von der Bewegung von stromführenden Leitern herrührende. Ihr entspricht aber völlig die elektromotorische Kraft Y'''_{bs}.

Endlich haben wir noch die Kraft

$$47) \qquad Y''''_{bs} = -\frac{\partial E_{bs}}{\partial y_i} = -\sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{x=1}^{x=n}\frac{\partial C_{lx}}{\partial y_i}\dot{x}_l\dot{y}_x.$$

Diese Kraft giebt nichts neues, sie ist dem Wesen nach identisch mit der zuletzt betrachteten, die also der bekannten Kraft Y''_s glich.

Die ganze elektromotorische Kraft, herrührend von der Bewegung von Leitern, wäre

$$48) \quad Y''_s + Y'''_{bs} + Y''''_{bs} = \sum_{l=1}^{l=\nu}\sum_{x=1}^{x=n}\dot{x}_l\dot{y}_x\left(\frac{\partial B_{xi}}{\partial x_l} + \frac{\partial C_{li}}{\partial y_x} - \frac{\partial C_{lx}}{\partial y_i}\right).$$

Sie würde nur die Kraft Y''_s geben, wenn man allgemein hätte

$$49) \qquad \frac{\partial C_{li}}{\partial y_x} = \frac{\partial C_{lx}}{\partial y_i},$$

was den Bedingungen 33) entspricht.

Das Hauptergebniss dieser Untersuchung besteht darin, dass nach dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens wir mit einiger Sicherheit nur von der rein elektrischen Energie E_s Unabhängigkeit von den Elektricitätsmengen selbst (den Ladungen) aussagen können, von den anderen Energien nicht. Es kann erstens auch die rein mechanische kinetische Energie von Ladungen abhängen und zweitens besteht namentlich grosse Wahrscheinlichkeit dafür, dass die mechanisch-elektrische Energie E_{bs} mindestens in gewissen Fällen vorhanden ist, wahrscheinlich sogar allgemein, zumal gewisse aus ihr abzuleitende elektrisch-ponderomotorische und mechanisch-elektromotorische Kräfte dem Wesen nach mit bekannten entsprechenden Kräften übereinstimmen.

Ausserdem mache ich darauf aufmerksam, wie immer ponderomotorische Kräfte elektromotorischen entsprechen und das dürfte für die Elektronenlehre nicht ohne Bedeutung sein.

Da wir hier hauptsächlich von der kinetischen Energie E_{bs} gesprochen haben, mit deren Existenz auch die der materiellen Trägheit der Elektricität verbunden ist, wollen wir auf diese letztere mit einigen Worten eingehen. Welche Bedeutung das für die thermodynamische Betrachtung hat, ist schon an anderer Stelle ausgeführt (S. 229 ff.) und wird noch (Abschn. 94, 95) zur Sprache kommen. Das Wesentlichste darüber verdanken wir Heinrich Hertz[1]). Hat die Elektricität Trägheit, so muss der in Folge von Schwankungen eines Stromes innerhalb eines Leiters auftretende sogenannte Extrastrom anders verlaufen, wie wenn solche Trägheit nicht besteht. Hertz geht aus von der Helmholtz'schen Gleichung 7), jedoch für den Fall, dass es sich um Induction

[1]) Gesammelte Werke 1, 1 ff., 145 ff. oder Wiedem. Ann. 10, 414 ff. (1880); 14, 581 ff. (1881).

eines Stromes auf sich selbst bezieht, und dass auch die Aenderungen der Stromintensität zu berücksichtigen sind. Indem man noch alle Grössen als durch ein Maasssystem gemessen ansieht, etwa das elektromagnetische, wird, wenn keine materielle Trägheit vorhanden ist, die Stromintensität i

$$i^2 = \frac{iA - \frac{d}{dt}(iV)}{W}.$$

V ist das Potential des Leiters, durchflossen von einer Stromeinheit auf sich selbst bei einer Stromintensität i, also proportional i und wenn man $V = iP$ setzt, wird

$$i^2 = \frac{iA - \frac{d}{dt}(Pi^2)}{W}.$$

$i^2 P$ ist, was wir die elektrische kinetische Energie des Stromes genannt haben. Nun sagt Hertz, wenn die Elektricität Trägheit besitzt, so muss zu dieser elektrischen kinetischen Energie noch die materielle hinzugefügt werden. Diese aber ist analog der materiellen kinetischen Energie einer strömenden Flüssigkeit proportional dem Quadrate der Stromintensität. Also setzt er nunmehr, wogegen sich auch nichts erinnern lässt,

$$i^2 = \frac{iA - \frac{d}{dt}(Pi^2 + mi^2)}{W},$$

oder wenn nur Stromschwankungen bestehen, keine Formänderungen

$$i = \frac{1}{W}\left(A - 2P\frac{di}{dt} - 2m\frac{di}{dt}\right) = \frac{A - 2(P+m)\frac{di}{dt}}{W}.$$

Nun ist man aber, wenn die Form des Stromkreises gegeben ist, in der Lage, nach bekannten Gleichungen das Selbstpotential P vorauszuberechnen. Die Gleichung giebt also ein Mittel, durch Versuche die Grösse m zu bestimmen. Und die Wirkung etwaiger materieller Trägheit besteht in einer scheinbaren Vergrösserung des Selbstpotentials der Strombahn.

Bezeichnet q den Querschnitt des Leiters und l seine Länge, so bringt Hertz die Grösse m mit einer anderen μ in Verbindung durch die Beziehung $\mu = m\frac{q}{l}$ und es bedeutet physikalisch μ die materielle lebendige Kraft der Elektricität in einer Volumeneinheit des Leiters, wenn die Stromdichte gleich 1 ist. Aus Versuchen nun, wegen deren auf die Originalabhandlungen zu verweisen ist, leitet Hertz ab, dass

diese lebendige Kraft μ kleiner ist als 0,008, Milligramm, Millimeter und Secunde als Einheiten angesetzt, möglicher Weise noch kleiner als 0,0000185. Und das ist freilich ausserordentlich geringfügig. Wie die Angelegenheit sich für Elektrolyte verhält, und warum bei diesen Leitern andere Grössen anzunehmen sind, wird später aus einander gesetzt werden.

Eine zweite Bemerkung, die ich zu machen habe, ist mehr formaler Art. Bleiben wir bei dem sicheren Theil des Maxwell'schen Energieausdruckes stehen bei dem durch E_s gegebenen, so können wir in ihm die Variabeln in zwei Gruppen zerlegen, eine, welche die Geschwindigkeiten der Elektricitätsbewegung feststellt, das ist die Gruppe der $\dot{y}$ und eine zweite, welche irgend welche geometrische Verhältnisse der Bahnen und ihrer Lage zu einander bestimmen, das ist die Gruppe der x. Die Energie E_s nun enthält nur die Quadrate und Producte der $\dot{y}$, nicht die y selbst, ferner zwar die x nicht, aber die $\dot{x}$. Vorgänge als solche charakterisirt durch die Geschwindigkeiten allein, während etwaige Aenderungen in ihnen bestimmt sind durch nur solche andere Vorgänge, die sie selbst als besondere Vorgänge nicht berühren, werden seit Helmholtz cyklisch genannt, wenn ihre kinetische Energie so dargestellt werden kann, wie für E_s angegeben. Nothwendig hierzu ist, dass die Vorgänge selbst durch eine gewisse Zeit stationär sind, d. h., dass jeder von ihnen an jeder Stelle seinen Charakter beibehält, so dass Geschwindigkeit und Richtung mit der Zeit sich nur sehr wenig ändern, derart, dass die $\frac{d\dot{y}}{dt}$ gegen die $\dot{y}$ nur klein sind. Ausserdem müssen auch die etwaigen Aenderungen der äusseren Parameter x nur gering sein, d. h. es sollen die $\dot{x}$ gegen die x nicht in Betracht kommen. In einem solchen Falle ist die Kraft, welche einen der Vorgänge erhält

$$Y_s = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_s}{\partial \dot{y}}\right),$$

und die, welche Zustandsänderungen nach irgend einer Richtung bewirkt,

$$X_s = -\frac{\partial E_s}{\partial x}.$$

Das sind gerade die Maxwell'schen Gleichungen. Also die Maxwell'sche Theorie setzt die kinetische Energie der Ströme wie die cyklischer Vorgänge fest, und es sind so viele Cykeln als Ströme vorhanden. Demnach ist sie, indem die Lehren der Mechanik, also insbesondere die Lagrange'schen Gleichungen, auf sie angewendet werden, den Beschränkungen der cyklischen Bewegungen unterworfen, d. h es müssen alle Aenderungen der Stromstärken und der äusseren Parameter hinlänglich langsam vor sich gehen. Die gewöhnlich be-

trachteten elektromagnetischen Vorgänge genügen dieser Bedingung, welche selbstverständlich mit Bezug auf die Geschwindigkeit der Herstellung der Vorgänge zu beurtheilen ist. Indessen haben wir in der Anwendung des Elektromagnetismus auf die Lichtausbreitung gerade mit sehr rasch vor sich gehenden Stromschwankungen, besser Feldschwankungen zu thun, und es entsteht die Frage, ob die Maxwell'sche Theorie auch dann noch Anwendung finden kann. Herr Ebert[1]) hat sich mit dieser Frage beschäftigt und ist zu einem bejahenden Ergebniss gelangt. Die Erweiterung, die er für die Maxwell'sche Theorie vorschlägt, liegt ganz im Sinne dieser Theorie und ändert an den Formeln eigentlich gar nichts.

Auf das Verhältniss zur Cykelntheorie und auf die angegebenen Voraussetzungen der Maxwell'schen Theorie hat Herr Boltzmann[2]), der überhaupt die Maxwell'sche Theorie vom Standpunkt der Cykelntheorie behandelt, hingewiesen.

Noch erwähne ich, dass Maxwell die Grösse

$$50)\quad p_i = \frac{\partial E_s}{\partial \dot{y}_i} = B_{1i}\dot{y}_1 + B_{2i}\dot{y}_2 + \cdots + B_{ni}\dot{y}_n, \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n$$

das elektrokinetische Moment des Stromes $\dot{y}_i$ in Gegenwart seiner selbst und aller anderen Ströme genannt hat. Es entspricht vollständig dem mechanischen Bewegungsmoment, der Name wird daher viel angewendet. Doch bedeutet p_i auch das magnetische Potential des Stromes auf sich selbst und aller Ströme auf ihn, seine Stromstärke gleich 1 gesetzt. Man hat auch zur Definition der elektromotorischen Kraft

$$51)\qquad Y_s = \frac{dp}{dt},$$

und für die kinetische Energie

$$14_3)\quad E_s = \frac{1}{2}(p_1\dot{y}_1 + p_2\dot{y}_2 + \cdots + p_n\dot{y}_n) = \frac{1}{2}\sum_{x=1}^{x=n} p_x\dot{y}_x$$

was einfach genug aussieht.

Wir gehen nun dazu über, das Princip der Erhaltung der Energie für die einzelnen Fälle zu ermitteln.

Hinsichtlich der mechanischen Kräfte wäre an sich nichts zu bemerken, ich führe die Rechnung nur des folgenden und der Erweiterung wegen durch. Wir gehen von der Gleichung 17) aus, die auf alle Variabeln x anzuwenden ist. Multipliciren wir mit $\dot{x}\,dt$ und summiren über alle Variabeln, so folgt

$$52_1)\quad \sum_{i=1}^{i=\nu} X_b^{(i)}\dot{x}_i\,dt = \sum_{i=1}^{i=\nu}\frac{d}{dt}\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_i}\dot{x}_i\,dt - \sum_{i=1}^{i=\nu}\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_i}\dot{x}_i\,dt.$$

---

[1]) Wiedem. Ann. **48**, 1 ff. (1893). — [2]) Vorlesungen über Maxwell's Theorie der Elektricität und des Magnetismus, Leipzig 1897, Theil I.

Es ist aber, wenn wir das mechanisch-kinetische Moment des Systems mit Bezug auf die Variabeln x_i mit q_i bezeichnen,

53) $$q_i = A_{1i}\dot{x}_1 + A_{2i}\dot{x}_2 + \cdots + A_{\nu i}\dot{x}_\nu; \quad i = 1, 2, \ldots, \nu,$$

oder

54) $$q_i = \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_i},$$

was der Gleichung 50) für das elektrokinetische Moment entspricht, somit auch

52_2) $$\sum_{i=1}^{i=\nu} X_b^{(i)} \dot{x}_i\, dt = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{dq_i}{dt}\, \dot{x}_i\, dt - \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b}{\partial x_i}\, \dot{x}_i\, dt.$$

Denken wir uns andererseits aus den Gleichungen 54) die $\dot{x}$ als Functionen der q ausgedrückt, so dass

55_1) $$\dot{x}_i = A'_{1i} q_1 + A'_{2i} q_2 + \cdots + A'_{\nu i} q_\nu; \quad i = 1, 2, \ldots, \nu$$

wird und setzen diese Werthe in die Gleichung 13_2) für die lebendige Kraft E_b ein, so geht diese über in eine quadratische Function der Momente, die wir als solche mit $E_b^{(q)}$ bezeichnen, so dass wird

13_3) $$E_b^{(q)} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=\nu} \sum_{i'=1}^{i'=\nu} A'_{ii'}\, q_i\, q_{i'},$$

und man hat entsprechend 54) auch

55_2) $$\dot{x}_i = \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial q_i},$$

also

$$\frac{dq_i}{dt}\, \dot{x}_i = \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial q_i}\, \frac{dq_i}{dt}$$

und

52_3) $$\sum_{i=1}^{i=\nu} X_b^{(i)} \dot{x}_i\, dt = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial q_i}\, \frac{dq_i}{dt}\, dt - \sum \frac{\partial E_b}{\partial x_i}\, \dot{x}_i\, dt.$$

Als homogene Function zweiten Grades ist aber E_b nach dem bekannten Euler'schen Satz auch

56) $$E_b = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_1}\, \dot{x}_1 + \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_2}\, \dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_\nu}\, \dot{x}_\nu\right) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_i}\, \dot{x}\,.$$

Die Differentiation dieser Gleichung giebt

57) $$2\, d E_b = \left[\dot{x}_1\, d\left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_1}\right) + \dot{x}_2\, d\left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_2}\right) + \cdots + \dot{x}_\nu\, d\left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_\nu}\right)\right] + \left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_1}\, d\dot{x}_1 + \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_2}\, d\dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_\nu}\, d x_\nu\right),$$

und da wir auch haben

$$58)\quad dE_b = \left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_1} d\dot{x}_1 + \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_2} d\dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_\nu} d\dot{x}_\nu\right) + \left(\frac{\partial E_b}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial E_b}{\partial x_2} dx_2 + \cdots + \frac{\partial E_b}{\partial x_\nu} dx_\nu\right) + \left(\frac{\partial E_b}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial E_b}{\partial y_2} dy_2 + \cdots + \frac{\partial E_b}{\partial y_n} dy_n\right),$$

so folgt durch Subtraction

$$59)\quad dE_b = \sum_{i=1}^{i=\nu} \dot{x}_i d\left(\frac{\partial E_b}{\partial \dot{x}_i}\right) - \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b}{\partial x_i} dx_i - \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_b}{\partial y_x} dy_x$$
$$= \sum_{i=1}^{i=\nu} \dot{x}_i dq_i - \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b}{\partial x_i} dx_i - \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_b}{\partial y_x} dy_x.$$

Andererseits ist zu Folge 13_3)

$$60)\quad dE_b^{(q)} = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial q_i} dq_i + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial x_i} dx_i + \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial y_x} dy_x$$
$$= \sum_{i=1}^{i=\nu} \dot{x}_i dq_i + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial x_i} dx_i + \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial y_x} dy_x,$$

und da $dE_b = dE_b^{(q)}$ sein muss, folgt durch Vergleichung

$$61)\quad \frac{\partial E_b}{\partial x_i} = -\frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial x_i}, \quad \frac{\partial E_b}{\partial y_x} = -\frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial y_x},$$

und die Gleichung 52_3) geht im allgemeinsten Fall über in

$$52_4)\quad \sum_{i=1}^{i=\nu} X_b^{(i)} dx_i = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial q_i} \frac{dq_i}{dt} dt + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial x_i} dx_i + \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_b^{(q)}}{\partial y_x} dy_x,$$

und daraus folgt

$$62)\quad \sum_{i=1}^{i=\nu} X_b^{(i)} dx_i = dE_b.$$

Das ist das Princip der Erhaltung der Energie, die Grösse links ist die von den mechanischen Kräften bei der Vergrösserung der Parameter um $dx_1, dx_2, \ldots, dx_i$ aufgewendete Arbeit, die Grösse rechts die dabei vom System gewonnene kinetische Energie. Und es macht keinen Unterschied, ob die Bewegungen noch von den Ladungen y abhängen oder nicht.

Wir gehen jetzt über zu den Kräften aus der Energie E_s. Für die ponderomotorischen Kräfte haben wir nach Gleichung 25_1)

63) $$\sum_{i=1}^{i=\nu} X_s^{(i)} dx_i = -\sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_s}{\partial x_i} dx_i.$$

Eine Abhängigkeit der Energie E_s von den y haben wir nicht angenommen; also bedeutet die Grösse rechts die Abnahme der ganzen rein elektrokinetischen Energie bei constanten Stromstärken, wenn die Parameter um die Beträge $dx_1, dx_2, \ldots, dx_\nu$ wachsen. Diese Abnahme ist absolut gleich der Zunahme der potentiellen ponderomotorischen Energie des Systems. Das entspricht wieder dem Princip der Energie, nur dass dabei zu sorgen ist, dass die Stromstärken auf gleicher Höhe bleiben. Die Gültigkeit des Princips ist also hier an diese Bedingung gebunden, was auch von vornherein klar ist.

Aus der dritten Energie bekommen wir

64_1) $$\sum_{i=1}^{i=\nu} X_{bs}^{(i)} dx_i = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{d}{dt} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i} \dot{x}_i dt - \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial x_i} \dot{x}_i dt.$$

Hierin ist nun, indem wir als elektromechanisches Moment einführen,

65_1) $$q_i' = C_{i1}\dot{y}_1 + C_{i2}\dot{y}_2 + \cdots + C_{in}\dot{y}_n; \quad i = 1, 2, \ldots, \nu$$

oder

65_2) $$q_i' = \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i}; \quad i = 1, 2, \ldots, \nu,$$

64_2) $$\sum_{i=1}^{i=\nu} X_{bs}^{(i)} dx_i = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{dq_i'}{dt} \dot{x}_i dt - \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial x_i} dx_i.$$

Es ist nun auch

15_1) $$E_{bs} = \sum_{i=1}^{i=\nu} \sum_{i'=1}^{i'=\nu} C_{ii'}' \dot{x} \; q_{i'}' = \sum_{i=1}^{i=\nu} \dot{x}_i q_i',$$

was wir durch $E_{bs}^{(q')}$ bezeichnen wollen, und demnach

66) $$\dot{x}_i = \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial q_i'},$$

so dass wird

64_3) $$\sum_{i=1}^{i=\nu} X_{bs}^{(i)} dx_i = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial q_i'} dq_i' - \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial x_i} dx_i.$$

Der Euler'sche Satz auch hier angewendet, giebt nun

67) $$E_{bs} = \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_1} \dot{x}_1 + \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_2} \dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_\nu} \dot{x}_\nu,$$

somit

$$68_1)\quad dE_{bs} = \left[\dot{x}_1 d\left(\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_1}\right) + \dot{x}_2 d\left(\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_2}\right) + \cdots + \dot{x}_\nu d\left(\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_\nu}\right)\right]$$
$$+ \left(\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_1} d\dot{x}_1 + \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_2} d\dot{x}_2 + \cdots + \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_\nu} d\dot{x}_\nu\right)$$
$$= \sum_{i=1}^{i=\nu} \dot{x}_i dq_i' + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i} d\dot{x}_i = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial q_i'} dq_i' + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i} d\dot{x}_i.$$

Andererseits ist

$$68_2)\quad dE_{bs} = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i} d\dot{x}_i + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial x_i} dx_i$$
$$+ \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{y}_x} d\dot{y}_x + \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_{bs}}{\partial y_x} dy_x,$$

somit

$$69)\quad \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial x_i} dx_i = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial q_i'} dq_i' - \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{y}_x} d\dot{y}_x$$
$$- \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_{bs}}{\partial y_x} dy_x.$$

Und hieraus folgt

$$70)\quad \Sigma X_{bs}^{(i)} dx_i = \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{y}_x} d\dot{y}_x + \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial E_{bs}}{\partial y_x} dy_x.$$

Sind die Stromstärken constant und hängt E_{bs} von den y nicht ab, so wird

$$71)\quad \sum_{i=1}^{i=\nu} X_{bs}^{(i)} dx_i = 0,$$

d. h., werden die Ströme stets auf gleicher Höhe erhalten, so ist der gesammte Gewinn an elektromechanischer Energie der betrachteten Art Null.

Und so sehen wir, dass, wenn die Stromstärken constant bleiben, im ganzen Gebiete der mechanischen Vorgänge für sich schon das Energieprincip gilt. Die gesammte elektromechanische Energieänderung ist dann nur abhängig von den gewöhnlich so genannten ponderomotorischen Kräften der Ströme, selbst wenn die Existenz der elektromechanischen kinetischen Energie E_{bs} aufrecht erhalten wird, und auch die Art der Abhängigkeit von den Stromstärken; nur darf die letztere kinetische Energie nicht von Ladungen abhängen. Ich komme bald auf die Formel 70) zurück, bemerke hier aber noch Folgendes. Man hat auch, ob die $\dot{y}$ constant oder variabel sind,

$$dE_{bs}^{(q')} = \sum \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial q_i'} dq_i' + \sum \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial \dot{x}_i} d\dot{x}_i + \sum \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial x_i} dx_i + \sum \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial y_x} dy_x,$$

also zu Folge 68_1)

$$\sum \left(\frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i} - \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial \dot{x}_i}\right) d\dot{x}_i = \sum \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial x_i} dx_i + \sum \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial y_x} dy_x.$$

Es muss demnach sein

72) $$\frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial y_x} = 0, \quad \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial x_i} = 0, \quad \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i} = \frac{\partial E_{bs}^{(q')}}{\partial \dot{x}_i}.$$

Das ist auch der Fall, da $E_{bs}^{(q')}$ einfach eine Summe von Producten der $\dot{x}$ und q' ist. Doch sind diese Formeln gut verwerthbar.

Setzt man noch

73) $$-\Sigma X_{bs}^{(q')} dx_i = dU_{bs},$$

und bezeichnet die Aenderung der kinetischen Energie unter Constanthaltung der mechanischen Grössen $\dot{x}$, x, mit $(dE_{bs})_b$ und unter Constanthaltung der elektrischen Grössen mit (dE_{bs}), so wird auch

74) $$dU_{bs} + (dE_{bs})_b = 0,$$

75) $$dU_{bs} + dE_{bs} = (dE_{bs}),$$

Gleichungen, deren Bedeutung unmittelbar klar ist.

Wir gehen jetzt über zu dem Energieprincip für die elektrischen Kräfte und beginnen sogleich mit der kinetischen Energie E_s. Hier müssen wir aber noch erst eine Erweiterung einführen.

Wir nannten Y_s eine elektromotorische Kraft; geschieht aber der Vorgang gegen irgend welche Hindernisse, so kommt diese Kraft nicht voll zur Geltung. Wir müssen von ihr noch etwas abziehen, was diesen Hindernissen Rechnung trägt. Es sei diese Gegenkraft H, so wäre also

76) $$Y_s - H = \frac{dp}{dt}.$$

Wenn innerhalb der Ströme selbst keine Veränderungen vorgehen, so besagt das Ohm'sche Gesetz, dass H proportional ist der Stromstärke. Specieller auf einen Strom bezogen ist hiernach

77) $$Y_s^{(x)} - \dot{y}_x W_x = \frac{dp_x}{dt}, \quad x = 1, 2, 3, \ldots, n.$$

W_x ist der Widerstand des Stromkreises $\dot{y}_x$. Sollte die Gleichung nicht richtig sein mit Bezug auf den ganzen Strom, so gilt sie jedenfalls für ein Stromstück. Diese Einführung des Widerstandes in die Maxwell'sche Grundgleichung, als einer Gegenkraft angehörend, stammt von Herrn Boltzmann her.

Multipliciren wir die Gleichung 77) mit $dy_\varkappa = \dot{y}_\varkappa dt$ und summiren über alle $\varkappa$, so folgt

$$78_1) \qquad \Sigma Y_s^{(\varkappa)} \dot{y}_\varkappa dt = \Sigma \dot{y}_\varkappa^2 W_\varkappa dt + \Sigma \dot{y}_\varkappa \frac{dp_\varkappa}{dt} dt.$$

Denken wir uns mit Hülfe der Gleichungen 50) die $\dot{y}$ als lineare Functionen der p dargestellt, etwa

$$79) \quad \dot{y}_\varkappa = B'_{\varkappa 1} p_1 + B'_{\varkappa 2} p_2 + \cdots + B'_{\varkappa n} p_n; \quad \varkappa = 1, 2, 3, \ldots, n,$$

setzen diese Werthe in dem Ausdruck für E_s und bezeichnen ihn dann mit $E_s^{(p)}$, so dass wird

$$14_4) \qquad E_s^{(p)} = \frac{1}{2} \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \sum_{\varkappa'=1}^{\varkappa'=n} B'_{\varkappa\varkappa'} p_\varkappa p_{\varkappa'},$$

so haben wir auch

$$80) \qquad \dot{y}_\varkappa = \frac{\partial E_s^{(p)}}{\partial p_\varkappa},$$

und bekommen aus 78_1)

$$78_2) \quad \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} Y_s^{(\varkappa)} \dot{y}_\varkappa dt = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \dot{y}_\varkappa^2 W_\varkappa dt + \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \frac{\partial E_s^{(p)}}{\partial p_\varkappa} \frac{dp_\varkappa}{dt} dt.$$

Es ist nun

$$81) \quad \frac{dE_s}{dt} = \frac{dE_s^{(p)}}{dt} = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \frac{\partial E_s^{(p)}}{\partial p_\varkappa} \frac{dp_\varkappa}{dt} + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_s^{(p)}}{\partial x_i} \frac{dx_i}{dt},$$

und entsprechend der Gleichung 61)

$$82) \qquad \frac{\partial E_s^{(p)}}{\partial x_i} = - \frac{\partial E_s}{\partial x_i}.$$

Die rechtsstehende Grösse mit ihrem Vorzeichen aber ist die ponderomotorische Kraft $X_s^{(i)}$, somit geht die Gleichung 81) über in

$$83) \qquad \frac{dE_s^{(p)}}{dt} = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \frac{\partial E_s^{(p)}}{\partial p_\varkappa} \frac{dp_\varkappa}{dt} + \sum_{i=1}^{i=\nu} X_s^{(i)} dx_i.$$

Also bekommen wir

$$78_3) \quad \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} Y_s^{(\varkappa)} \dot{y}_\varkappa dt + \sum_{i=1}^{i=\nu} X_s^{(i)} dx_i = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \dot{y}_\varkappa^2 W_\varkappa dt + dE_s.$$

Das ist das Princip der Erhaltung der Energie für alle rein elektromotorischen und ponderomotorischen Kräfte.

Von den Gliedern links ist das erste die Arbeit der elektromotorischen, das zweite die der ponderomotorischen Kräfte (sei es der elektrodynamischen oder elektromagnetischen Kräfte der Ströme). Rechts stellt das erste Glied die Arbeit in der Substanz der Stromkreise selbst dar, das zweite die Arbeit aus der Aenderung der rein elektrokinetischen Energie. Ueberhaupt haben wir links Aenderung

potentieller, rechts Aenderung kinetischer Energie. Es folgt auch aus 78_3)

$$84) \qquad \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} Y_s^{(\varkappa)} \dot{y}_\varkappa + \sum_{i=1}^{i=\nu} X_s^{(i)} \frac{dx_i}{dt} = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \dot{y}_\varkappa^2 W_\varkappa + \frac{dE_s}{dt}.$$

In dieser Gleichung ist die unter 63) für die ponderomotorischen Kräfte allein gegebene Beziehung mit enthalten; wollen wir diese Kräfte ausschliessen, um es nur mit elektromotorischen Vorgängen zu thun zu haben, so werden wir bei der Bildung von dE_s die partiellen Differentialquotienten nach den x fortzulassen haben.

Was die mechanoelektrischen Kräfte anbetrifft, so gelten alle Entwickelungen für die elektromechanischen Kräfte, es sind nur die $\dot{x}$, x mit $\dot{y}$, y zu vertauschen. So haben wir für das mechanoelektrische Moment

$$\left.\begin{aligned} &85_1) \quad p'_\varkappa = C_{1\varkappa}\dot{x}_1 + C_{2\varkappa}\dot{x}_2 + \cdots + C_{\nu\varkappa}\dot{x}_\nu \\ &\text{oder} \\ &85_2) \quad p'_\varkappa = \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{y}_\varkappa} \end{aligned}\right\} \varkappa = 1, 2, \ldots n$$

und entsprechend 15_3) und 66)

$$15_4) \qquad E_{bs}^{(p')} = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \sum_{\varkappa'=1}^{\varkappa'=n} C''_{i\varkappa} \dot{y}_\varkappa p'_{\varkappa'} = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \dot{y}_\varkappa p'_\varkappa,$$

$$86) \qquad \dot{y}_\varkappa = \frac{\partial E_{bs}^{(p')}}{\partial p'_\varkappa}.$$

Zuletzt

$$87) \qquad \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} Y_{bs}^{(\varkappa)} \dot{y}_\varkappa dt = \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial \dot{x}_i} d\dot{x}_i + \sum_{i=1}^{i=\nu} \frac{\partial E_{bs}}{\partial x_i} dx_i = (dE_{bs})_s$$

als Gegengleichung zu Gleichung 70). Zusammen aber wird

$$88) \qquad \sum_{i=1}^{i=\nu} X_{bs}^{(i)} dx_i + \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} Y_{bs}^{(\varkappa)} dy = dE_{bs}.$$

Das ist das vollständige Princip der Erhaltung der Energie für die Vorgänge aus der Existenz der kinetischen Energie E_{bs}. Also dieses Princip ist überhaupt für alle hier in Betracht gezogenen Vorgänge (mit den schon angegebenen Vorbehalten) einzeln und insgesammt erfüllt.

Man weiss nun (vergl. Bd. I, S. 31), dass die Lagrange'schen Gleichungen sich aus dem Princip der kleinsten Wirkung zusammen mit dem Princip der Erhaltung der Energie ergeben. Gehen wir nun von diesen Lagrange'schen Gleichungen aus und erweisen, dass unter den gemachten Annahmen über die kinetische Energie auch das Princip der Erhaltung der Energie gewahrt ist, so gilt für die betreffenden

Grössen auch das Princip der kleinsten Wirkung. Bekanntlich hat Helmholtz seine Theorie der elektrischen und magnetischen Wirkungen unmittelbar an jenes Princip der kleinsten Wirkung angeschlossen. In der hier gewählten Form (Bd. I, S. 30) wäre für den Uebergang des Systems aus einem elektrischmechanischen Zustande zur Zeit t_0 in einen anderen solchen Zustand zur Zeit t_1, die während des thatsächlichen Ueberganges entwickelte ganze kinetische Energie $\int_{t_0}^{t_1} E\,dt = \int_{t_0}^{t_1} (E_b + E_s + E_{bs})\,dt$ geringer (wenn stabile Verhältnisse herrschen) als für jeden anderen Uebergang, während zugleich die Gesammtenergie überhaupt ungeändert bleibt. Es ist an der angeführten Stelle dieses Werkes auch gezeigt worden, dass und wie das Princip der kleinsten Wirkung zusammen mit dem der Erhaltung der Energie zu einer Formel führt, die dem Carnot'schen Satze entspricht. Man hätte, wenn $\overline{E}$ die während des Ueberganges herrschende mittlere kinetische Energie bedeutet, nämlich, falls $\tau = t_1 - t_0$ die Dauer des Ueberganges festsetzt, wenn

89) $$\overline{E} = \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_1} E\,dt$$

wäre und wenn ferner mit (E) die Gesammtenergie bezeichnet wird,

90) $$\frac{\delta(E)}{\overline{E}} = 2\,\delta(\log \tau \overline{E}).$$

Und dann wäre die Entropieänderung

91) $$\delta S = \alpha\,\delta(\log \tau \overline{E}) = \alpha\,\delta(\log \int_{t_0}^{t_1} E\,dt).$$

So würde man zu einem Ausdruck für die mechanischelektrische Entropie gelangen, also auch zu einem für die elektrische Entropie. Im Zustande der Ruhe hätten wir für die rein elektrische Stromentropie

92) $$S^{(s)} = S_0^{(e)} + \alpha \log E_s$$

und es wäre diese Grösse abhängig von dem Logarithmus der Quadrate und Producte der Stromstärken. $S_0^{(e)}$ wäre die Entropie, wenn nur Ladungen, keine Ströme beständen. Ich lege auf diese letzteren Formeln keinen besonderen Wert. Sie stehen mit Vermutungen, die von den Herren Duhem (S. 229) und Planck (S. 370) ausgesprochen sind, nicht in Uebereinstimmung, so weit ich sehen kann; aber wir befinden uns hier eben nur im Reiche der reinen Vermutungen. Was aber betont werden muss, ist, dass mit Annahme der Lagrange'schen Gleichungen für die hier interessierenden Vorgänge und mit Feststellung der besonderen Form für die kinetische Energie, ausser dem Princip der Energie noch ein weiteres Princip — das der kleinsten Wirkung — einbezogen ist,

welches dem Carnot'schen entspricht, so dass in den Lagrange'schen Gleichungen in Verbindung mit der gewählten besonderen Form für die kinetische Energie schon beide Principe enthalten sind, so weit es sich lediglich um Zustandsänderungen handelt, für die eben die gewählte Form der Energie noch passt und vollständig ist. Letzteres muss sehr hervorgehoben werden. Es giebt Umstände, unter denen die Energie sich zunächst nicht vollständig angegeben findet, weil mit den rein elektrischmechanischen Vorgängen noch andere verbunden sind oder verbunden sein können, welche keine Berücksichtigung gefunden haben. Es müssen dann zwei Fälle unterschieden werden. Erstens können diese weiteren Vorgänge ebenfalls umkehrbar sein, dann ändert sich an der Sachlage nichts, es ist nur in Worten die Bedingung hinzuzufügen, dass von diesen Vorgängen abgesehen werden soll. So sahen wir beispielsweise bei Betrachtung der Kräfte X_{bs}, dass das Princip der Erhaltung der Energie absolut nur bestand, wenn auch die mechanoelektrischen Kräfte Y_{bs} hinzugezogen wurden. Für sich allein reichten die Kräfte X_{bs} nicht aus, die Gesammtenergie zu wahren. Ein zweites Beispiel, in dem die Verhältnisse complicirter liegen, werden wir später kennen lernen (Abschn. 94, 95). Zweitens kann mit den umkehrbaren Vorgängen nothwendig ein nicht umkehrbarer verbunden sein. Führen wir dessen Energie in den Energieausdruck ein, so wird dieser thatsächlich vollständig, aber eine Bezugnahme auf das Princip der kleinsten Wirkung, überhaupt auf mechanische Verhältnisse, ist damit, streng genommen, hinfällig geworden. Auch dafür haben wir schon ein Beispiel gehabt in der Einführung der Joule'schen Wärme in den Energieausdruck, welche nicht umkehrbar ist. Die Lagrange'schen Gleichungen stehen hier ausser Zusammenhang mit dem vollständigen Princip der Energie.

Wir haben bisher nur von Strömen gesprochen. Da aber die Wirkung jedes Magnets durch die von Strömen ersetzt werden kann, müssen die vorhergehenden Lehren auch auf Magnete ihre Anwendung finden können. Maxwell selbst hat hierfür an verschiedenen Stellen seines genialen Treatise on electricity and magnetism Beispiele gegeben. In praktischen Fällen vertreten magnetische Momente die Stelle von Stromstärken. Kommen Ströme und Magnete zu gegenseitiger Einwirkung, so werden alsdann in der kinetischen Energie Producte von Stromstärken und magnetischen Momenten sich vorfinden. Wirken Magnete auf Magnete oder auf sich selbst, so haben wir Producte oder Quadrate von magnetischen Momenten zu erwarten. Allgemein jedoch werden die magnetischen Momente nicht explicit hervortreten. Alsdann werden in dem Ausdruck der kinetischen Energie noch Glieder hinzukommen von der Form

93) $$E_{sm} = M^{(1)}\dot{y}_1 + M^{(2)}\dot{y}_2 + \cdots + M^{(n)}\dot{y}_{(n)}$$

$$94)\quad \begin{cases} E_{mm} = \frac{1}{2}(M_{11} + M_{12} + \cdots + M_{1\lambda} + M_{21} + M_{22} + \cdots \\ \qquad\qquad + M_{2\lambda} + \cdots + M_{\lambda\lambda}). \end{cases}$$

Von den $M^{(1)}, M^{(2)}, \ldots, M^{(n)}$ hängt jedes ab von der Art und Lage aller Magnete des ganzen magnetischen Systems, zu dem betreffenden einzelnen Strom. Die M_{ii} mit gleichen Indices sind bestimmt durch die Beschaffenheit jedes Magnetes für sich, die M_{ix} mit ungleichen Indices durch die Beschaffenheit und Lage zweier Magnete. Setzen wir

$$95)\quad E_{sm} = \sum_{i=1}^{i=n} M_i \dot{y}_i,$$

$$96)\quad E_{mm} = \frac{1}{2} \sum_{\frac{1}{2}i=1}^{i=\lambda} \sum_{x=1}^{x=\lambda} M_{ix},$$

so wäre die ganze elektrische, magnetische und elektrisch-magnetische Energie, die man zusammen als elektro-magnetische Energie bezeichnet.

$$97)\quad E' = E_s + E_{sm} + E_{mm}.$$

Die Lagrange'schen Gleichungen können auch jetzt noch Anwendung finden. Sind die Magnete permanente, so bedeuten die Kräfte Y abermals nur elektromotorische. Anderenfalls können sie auch magnetomotorische werden. Die ponderomotorischen Kräfte X finden sich für die Ströme wie für die Magnete, je nachdem E nach den geometrischen Parametern der Ströme oder der Magnete differenzirt wird. Da hiernach principiell neues nicht hinzukommt, könnten alle Gleichungen mit gehöriger Interpretation der Grössen — z. B. dass in einem Falle $\dot{y}$ eine Stromstärke, in einem anderen ein magnetisches Moment, in einem Falle ein x einen Parameter eines Stromes, in einem anderen den eines Magneten darstellt — beibehalten werden. Auch die Hauptgleichung der Erhaltung der Energie bleibt bestehen, die Y wären dann alle elektromotorischen und magnetomotorischen Kräfte, die $\dot{y}$ alle Stromstärken und magnetischen Momente, die X alle elektrischen und magnetischen und äusseren ponderomotorischen Kräfte, die x alle geometrischen Parameter. E ist die ganze elektrische, magnetische, elektro-magnetische und mechanische Energie. Die Glieder $\Sigma \dot{y}_x^2 W_x dt$ sind jedoch auf die Ströme zu beschränken, da, wenigstens für temporäre Magnete eine Joule'sche Wärme in dem Sinne der für Ströme vorhandenen nicht besteht.

Gleichwohl treten einige Besonderheiten auf, die nicht unerwähnt bleiben dürfen.

Wir wenden die Gleichungen zunächst an für die elektromotorischen Kräfte, welche durch die Magnete hervorgebracht werden. Die permanenten Magnete unterscheide ich von den temporären durch die Hinzufügung von p bezw. τ zum Index m. Es ist dann

$$98)\quad E_{sm} = E_{spm} + E_{s\tau m}.$$

Hiernach wird die elektromotorische Kraft herrührend von der Wirkung aller permanenten Magnete auf den Strom $\dot{y}_x$

$$99) \qquad Y^{(x)}_{spm} = \frac{d}{dt}\frac{\partial E_{spm}}{\partial \dot{y}_x} = \sum_{i=1}^{i=\lambda_p} \frac{\partial M^{(x)}_p}{c\, x_i}\frac{dx_i}{dt}.$$

Die Summe erstreckt sich auf alle geometrischen Parameter dieses Stromes und aller permanenten Magnete.

Für die elektromotorische Kraft der temporären Magnete haben wir entsprechend

$$100) \qquad Y^{(x)}_{s\tau m} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_{s\tau m}}{c\dot{y}_x}\right) = \frac{\partial M^{(x)}}{\partial t} + \sum_{i=1}^{i=\lambda_\tau} \frac{\partial M^{(x)}_\tau}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt}$$

die Summe genommen über alle geometrischen Parameter dieses Stromes und aller temporären Magnete. Zusammen wäre

$$101) \qquad Y^{(x)}_{sm} = \frac{\partial M^{(x)}_\tau}{\partial t} + \sum_{i=1}^{i=\lambda_\tau} \frac{\partial M^{(x)}_\tau}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt} + \sum_{i=1}^{i=\lambda_p} \frac{\partial M^{(x)}_p}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt}$$

$$= \frac{\partial M^{(x)}_\tau}{\partial t} + \sum_{i=1}^{i=\lambda_x} \frac{\partial M^{(x)}}{\partial x_i}\frac{dx_i}{dt}$$

λ_x ist die Zahl der Parameter x für das magnetische System mit Bezug auf den Strom $\dot{y}_x$.

Es hängt also diese Kraft ab von der Geschwindigkeit der Aenderung des Moments der temporären Magnete und von den räumlichen Geschwindigkeiten der Magnete gegen den Strom und von etwaigen Deformationen der Magnete und des Stromes.

Die Arbeit dieser Inductionskräfte für alle Ströme insgesammt ist

$$102) \qquad \sum_{x=1}^{x=n} Y^{(x)}_{sm}\dot{y}_x\, dt = \sum_{x=1}^{x=n} \frac{\partial M^{(x)}_\tau}{\partial t}\dot{y}_x\, dt + \sum_{x=1}^{x=n}\sum_{i=1}^{i=\lambda_x} \frac{\partial M^{(x)}}{\partial x_i}\dot{x}_i\dot{y}_x\, dt.$$

Diese Energie ist zu der unter 84) gegebenen beiderseits zu addiren.

Was die Aenderung der magneto-motorischen Energie betrifft, so ist sie für die permanenten Magnete überhaupt Null. Auch für die temporären Magnete kann sie Null sein, wenn man es mit so grossen magneto-motorischen Kräften zu thun hat, dass die Magnete unter ihrer Einwirkung längst schon gesättigt sind; innerhalb eines gewissen Intervalls des Steigens und Fallens dieser Kräfte werden dann Aenderungen des Magnetismus der Magnete nicht stattfinden. Ueberhaupt sind hier die Verhältnisse complicirt; die Stärke eines Magnets ist eine Funktion der Stromstärken, der Momente der Magnete, des Zustandes des Magnetes selbst und endlich der parametrischen Lage zu allen Strömen und Magneten. Für schwache Magnetisirungen kann man für jeden

Magneten des Systems die magnetisirende Kraft als lineare Function der Stromstärken und der magnetischen Momente aller Magnete ansetzen, die Coëffizienten sind dann die magnetischen Potentiale zwischen dem betreffenden Magneten und den Strömen, ferner das Potential des Magnets auf sich selbst und die Potentiale zwischen dem Magneten und allen anderen Magneten. Sind andererseits die magnetisirenden Kräfte des Feldes so gross, dass alle Aenderungen Schwankungen des Magnetismus in den Magneten nicht mehr hervorbringen können, so hat man $\frac{\partial M_\tau}{\partial t} = 0$ anzusetzen und die magneto-elektromotorischen Kräfte hängen nur noch ab von den geometrischen Bewegungen. Immerhin ist, wie man sieht, die Bedeutung der Maxwell'schen Theorie bei Einbeziehung der Magnete eine beschränkte. Das liegt aber daran, dass bei Magneten Ursache und Wirkung einander nur bis zu einem gewissen Grade entsprechen; schon für ganz geringe Wirkungen können die hierzu erforderlichen Ursachen unter Umständen unbegrenzt gross sein, während wir sonst, und insbesondere gerade in der Mechanik, annehmen, dass für geringe Wirkungen auch geringe Kräfte ausreichen, was auch bei den Strömen zutrifft. Es hat, wenn man auch die mathematischen Ausdrücke aufzustellen vermag, physikalisch nicht immer Sinn von Aenderungen magnetomotorischer Energien zu sprechen, da ihnen in der Wirklichkeit keine Aenderungen magnetischer Verhältnisse zuzugehören brauchen. Das bedeutet nicht etwa, dass das Princip der Energie für magnetomotorische Kräfte nicht gilt. Es besteht selbstverständlich, so oft Kräfte, welche Magnetismus hervorbringen können, solchen schaffen. Es entfällt aber, wenn das nicht der Fall ist, so, als ob es sich um Energien ganz fremder Kräfte handelte. Will man dem Dilemma, dass ein Princip eine Zeit lang soll Anwendung finden und dann werthlos sein, entgehen, so müssen ausser den magnetomotorischen Kräften noch besondere Molecularkräfte in die Gleichungen eingeführt werden, welche der Magnetisirung widerstreben, alsdann hat man es mit zwei Arten von Kräften zu thun. Das ist bekanntlich von Wilhelm Weber und Maxwell geschehen. Doch ist hier nicht der Ort, darauf einzugehen. Nur das ist zu bemerken, dass diese Gegenkräfte mit den elektrischen Widerständen nicht zusammenzuhalten sind, denn diese sind unveränderlich gegeben, wenn die Träger der Ströme gegeben sind (Ausnahmen scheinen bei Gasentladungen vorzukommen, worüber jedoch noch keine Sicherheit besteht, vergl. S. 335 ff.), jene dagegen hängen ausserdem von dem schon erreichten Grad der Magnetisirung ab, ändern sich also mit den magnetomotorischen Kräften, so dass durch Aufstellung der Gleichungen für diese Kräfte selbst bei Berücksichtigung der Gegenkräfte, etwa nach Art der von Boltzmann corrigirten Gleichungen für die elektromotorischen Kräfte, nichts gewonnen ist.

Für die ponderomotorischen Kräfte zwischen den Magneten und

den Strömen haben wir ganz so wie für die zwischen den Strömen selbst:

$$103) \qquad X_{sm} = -\frac{\partial E_{sm}}{\partial x},$$

wobei X_{sm} diejenige Kraft ist, welche die geometrische Grösse x zu vergrössern strebt. Zwischen dem Strom $\dot{y}_\varkappa$ und dem magnetischen System besteht also nach der Richtung x_i die ponderomotorische Kraft

$$104) \qquad X_{sm}^{(\varkappa i)} = -\frac{\partial M^{(\varkappa)}}{\partial x_i}\,\dot{y}_\varkappa.$$

Die Arbeit für alle solche Kräfte zwischen dem magnetischen System und dem Strom $\dot{y}_\varkappa$ ist

$$105) \qquad \sum_{i=1}^{i=\lambda_\varkappa} X_{sm}^{(\varkappa i)}\,dx_i = -\sum_{i=1}^{i=\lambda_\varkappa} \frac{\partial M^{(\varkappa)}}{\partial x_i}\,\dot{y}_\varkappa\,dx_i,$$

und die Arbeit für alle Kräfte zwischen dem magnetischen System und dem System der Ströme überhaupt

$$106) \qquad \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\sum_{i=1}^{i=\lambda_\varkappa} X_{sm}^{(\varkappa i)}\,dx_i = -\sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\sum_{i=1}^{i=\lambda_\varkappa} \frac{\partial M^{(\varkappa)}}{\partial x_i}\,\dot{y}_\varkappa\,dx_i.$$

Diese Grösse ist entgegengesetzt gleich der unter 102) rechter Hand an zweiter Stelle niedergeschriebenen. Zusammen haben wir also für die magnetischen ponderomotorischen und elektromotorischen Arbeiten

$$107) \qquad \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} Y_{sm}^{(\varkappa)}\,\dot{y}_\varkappa\,dt + \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n}\sum_{i=1}^{i=\lambda_\varkappa} X_{sm}^{(\varkappa i)}\,dx_i$$
$$= \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \frac{\partial M_r^{(\varkappa)}}{\partial t}\,\dot{y}_\varkappa\,dt = \sum_{\varkappa=1}^{\varkappa=n} \frac{\partial M^{(\varkappa)}}{\partial t}\,\dot{y}_\varkappa\,dt.$$

Die gesammte elektromagnetische Arbeit zwischen Strömen und Magneten ist also nur abhängig von der zeitlichen Aenderung der Magnete. Findet eine Aenderung der Magnete überhaupt nicht statt, sondern lediglich eine Aenderung der geometrischen Lage der Magnete gegen die Ströme, so wird durch die magnetisch inducirten elektromotorischen Kräfte ebensoviel an actueller Energie gewonnen als durch die Lagenänderung an potentieller Energie zwischen Strömen und Magneten verloren geht. Sonst besteht ein Ueberschuss, der eben der Aenderung der Magnete selbst entspricht, also der Arbeit magnetomotorischer Kräfte. Sind diese Kräfte willkürlich, weil man sie auch von Aussen hineingebracht hat, so muss diese Arbeit hinzugefügt werden. Sind sie nicht willkürlich, weil der Vorgang selbst sie bewirkt hat, so besagt der Satz, dass, was etwa an elektrischer kinetischer Energie über der potentiellen elektromagnetischen gewonnen ist, der Aenderung der Magnete selbst zuzuschreiben ist.

Das entspricht alles dem Princip der Energie. Und so sind diese Betrachtungen von grosser Allgemeinheit. Ob man bei Einbeziehen der Magnete es noch mit rein cyklischen Systemen zu thun hat, muss freilich namentlich angesichts der magnetomotorischen Kräfte und der damit in Verbindung stehenden Hysterese bezweifelt werden. Die Theorie gilt dann eben nur angenähert [1]).

Die in diesem Abschnitt dargelegte Theorie ist von der grössten Bedeutung für die Untersuchung der inducirten Ströme und der sonstigen Wirkungen zwischen Strömen und zwischen Strömen und Magneten. Praktisch wichtig sind insbesondere die Energiegleichungen zur Berechnung der einzelnen Arbeitsleistungen. Ihre weitere Verfolgung, so nöthig für die Elektrotechnik, gehört aber nur nach einer Richtung noch hierher, und diese wird sogleich im nächsten Abschnitt aufgenommen. Zu bemerken ist noch, dass der Fall der Contactwirkungen in den Formeln nicht mit einbegriffen ist. Auch das wird bald zur Erledigung gelangen, und dann werden wir nochmals Gelegenheit haben, die Fruchtbarkeit der Maxwell'schen Methode zu erproben (S. 390 ff.).

93. Wärmeentwickelung in einem Stromkreise (Joule'sches Gesetz).

Wir sehen von allen elektrokinetischen und mechanischen und magnetischen Aenderungen ab, so dass

1) $$\Sigma Y\dot{y} = \Sigma \dot{y}^2 W$$

wird. Sind auch noch die Ströme von einander völlig unabhängig, so gilt für jeden Strom die Gleichung

2) $$Y\dot{y}dt = \dot{y}^2 W dt,$$

was an sich lediglich das Ohm'sche Gesetz ergiebt. Beachtet man aber, dass $Y\dot{y}dt$ die Arbeit ist, die den Strom mit der Intensität $\dot{y}$ die Zeit dt hindurch erhält, so muss $\dot{y}^2 W dt$ die ihr entsprechende im Leiter enthaltene Energie sein. Wenn sonst im Leiter keine Arbeiten geleistet werden, findet sich diese Energie erfahrungsmässig vollständig als Wärme wieder, das ist das Joule'sche Gesetz. Messen wir $\dot{y}$ und W in mechanischen Einheiten, so wäre hiernach die im Stromkreise in der Zeit t entwickelte Wärme

3_1) $$\overline{Q} = \frac{1}{J}\dot{y}^2 W t,$$

oder

3_2) $$\overline{Q} = \frac{1}{J}\dot{y}\, Y t,$$

oder endlich

3_3) $$\overline{Q} = \frac{1}{J}\frac{Y^2}{W} t.$$

[1]) Vergl. auch Nagaoka, Torsion und Magnetismus, Festschrift für Ludwig Bolzmann (1904), S. 916 ff.

Jede dieser Darstellungen hat besondere Bedeutung. Die Joule'sche Wärme ist proportional dem Widerstande und dem Quadrate der Stromstärke, oder proportional der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke oder proportional dem Quadrate der elektromotorischen Kraft und umgekehrt proportional dem Widerstande. J ist wieder das Arbeitsäquivalent.

Aus der ersten Darstellung folgt, dass bei gleicher Stromstärke die Joulewärme auf die verschiedenen Theile eines Stromkreises sich nach Maassgabe von derem Widerstande vertheilt, aus der dritten, dass bei gleicher elektromotorischer Kraft diese Vertheilung nach Maassgabe der Leitungsfähigkeit geschieht. Die zweite Darstellung lässt erkennen, dass im ersten Falle die Wärmen sich auch nach den elektromotorischen Kräften, im zweiten auch nach den Stromstärken vertheilt.

Dieses Joule'sche Gesetz ist von dem Entdecker selbst und von vielen anderen Forschern geprüft worden. Für Metalle führe ich, mehr um die Bedeutung des Gesetzes zur Vorstellung zu bringen, als um es zu erhärten, folgende Zahlen von Lang an. Beobachtet wurde, innerhalb welcher Zeit die Temperatur eines Drahtes von einem bestimmten Ausgangsgrade um 1° R. anstieg, wenn ihn Ströme verschiedener Intensität durchzogen. Es muss für die verschiedenen Intensitäten $t\dot{y}^2W$ constant gefunden werden. Die Ergebnisse für verschiedene Drähte können sich von einander in Folge der abweichenden specifischen Wärmen und der bei den Versuchen nicht übereinstimmenden Verhältnisse unterscheiden:

Draht	Stromstärke	Widerstand	Dauer	$\dot{y}^2Wt$
Neusilber I	10,10	35,15	1,350	484,0
„	15,35	35,20	0,570	460,5
„	15,35	36,67	0,529	445,2
„	20,85	35,39	0,300	461,6
Neusilber II	15,35	22,09	0,917	464,9
„	20,85	22,05	0,480	461,1
„	20,85	22,62	0,457	451,4
„	26,71	22,18	0,288	455,7
Platin	20,85	18,97	0,356	458,7
„	26,71	19,24	0,324	444,7
Kupfer	26,71	5,22	1,299	484,2
„	33,08	5,22	0,836	477,4
„	40,12	5,23	0,576	484,8
„	40,12	5,38	0,042	469,2

Die Zahlen der letzten Spalte stimmen für jeden Draht mit einander gut überein.

Die Stromeinheit war bei allen Versuchen die gleiche, ebenso die

Widerstandseinheit und die Zeiteinheit, dass gleichwohl die Zahlen nicht den specifischen Wärmen zu folgen brauchen, bedarf wohl keiner Begründung.

Von Herrn H. Jahn [1]) stammt eine interessante Reihe für Platin, die zu absoluten Ermittelungen führte:

Stromstärke i Ampère	Widerstand W Ohm	Wärmemenge $\overline{Q}$ pro 1 sec	$\frac{\overline{Q}}{i^2 W}$
0,91752	1,3187	0,26658	0,2401
0,90616	1,3134	0,25846	0,2398
0,43458	1,3220	0,60134	0,2414
0,43829	1,3173	0,60437	0,2388
0,46119	1,3275	0,68287	0,2419
0,49925	3,0949	0,18768	0,2381
0,49770	3,0822	0,18087	0,2369
0,53804	3,0984	0,21371	0,2382
0,49086	3,0921	0,17881	0,2400

Die Zahlen der letzten Spalte sind einander fast gleich, wie sie es sein sollen. Ihr Mittelwerth ergiebt 0,2395. Hieraus berechnet noch Herr Jahn das mechanische Wärmeäquivalent, welches sein muss $\frac{10^{11}}{0{,}2395 \times 981{,}1}$ und also ergiebt etwa 42 600 000 absolute Einheiten, in sehr naher Uebereinstimmung mit der uns schon bekannten Zahl.

Herr Jahn [2]) hat auch eine genaue Untersuchung über die entsprechende Erwärmung in Elektrolyten angestellt. Wegen der hier besonders schwierigen Versuchsanordnung muss ich auf die Originalabhandlungen verweisen. Es ergab sich für die vorhin bei Platin zu 0,2395 gefundene physikalische und mit α zu bezeichnende Constante, welche also theoretisch gleich sein soll

$$\alpha = \frac{10^{11}}{J \times 981{,}1},$$

die Zusammenstellung (s. Tabelle a. f. S.).

Die Zahlen stimmen mit einander gut überein. Im Mittel ergiebt die erste Reihe 0,2380, die zweite 0,2390, beide Reihen im Durchschnitt ergeben 0,2385, was von dem für das Metall, Platin, erhaltenen Werthe nicht sehr abweicht.

Für eine Lösung von Antimonchlorid ($SbCl_3$) in verdünnter Salzsäure fand Herr Jahn in ausgedehnten Versuchen die Zahlen

$$\alpha = 0{,}2367, \quad 0{,}2375, \quad 0{,}2376,$$

[1]) Wied. Ann. 25, 162 (1885). — [2]) Ibid. 25, 49 ff., 525 ff. (1885); 31, 925 ff. (1887).

Erste Reihe		Zweite Reihe	
Elektrolyt	α	Elektrolyt	α
$CuSO_4 + 200\,H_2O$ . .	0,2383	$CuSO_4 + 200\,H_2O$ . .	0,2378
„ . .	0,2391	„ . .	0,2392
„ . .	0,2379	$CuSO_4 + 100\,H_2O$ . .	0,2375
„ . .	0,2389	„ . .	0,2379
$CuSO_4 + 150\,H_2O$ . .	0,2385	$ZnSO_4 + 200\,H_2O$ . .	0,2403
„ . .	0,2377	„ . .	0,2393
$ZnSO_4 + 200\,H_2O$ . .	0,2374	„ . .	0,2394
„ . .	0,2370	„ . .	0,2397
$ZnSO_4 + 300\,H_2O$ . .	0,2374	$H_2SO_4 + \infty\,H_2O$ . .	0,2396
„ . .	0,2378	„ . .	0,2391
		$Na_2SO_4 + \infty\,H_2O$ . .	0,2393
		„ . .	0,2397

woraus im Mittel 0,2373 folgt. Eine verdünnte Lösung des Antimonchlorids ergab

$$\alpha = 0{,}2362,\quad 0{,}2383,\quad 0{,}2382,$$

im Mittel 0,2376, mit der obigen Zahl sehr gut übereinstimmend. Das Mittelergebniss 0,2375 weicht von dem für die anderen Elektrolyte gefundenen fast gar nicht ab. Die Richtigkeit des Joule'schen Gesetzes ist also auch für Elektrolyte mit grosser Sicherheit nachgewiesen. Auf Einzelheiten komme ich jedoch später, in der Theorie der Elektrolyte noch zurück.

Ueber die Wärmeentwickelung von Entladungen in Gasen ist bereits gesprochen (S. 256 ff). Welchen Gesetzen die Wärmeentwickelung von stetigen Strömen in Gasen folgt, ist nur zum Theil bekannt. Nach Hittorf[1]), dessen Angaben später von mehreren Seiten Bestätigung gefunden haben, ist sie in der Nähe der Kathode sehr viel bedeutender als in der der Anode. Ueberhaupt muss der Strom an der Kathode von dieser Betrachtung ausgeschlossen werden, weil dort im Allgemeinen sich noch besondere Erscheinungen abspielen, welche zu den der Kathodenstrahlen und verwandten Strahlen gehören, selbst wenn noch in dem Gase continuirlicher Strom von Anode zu Kathode besteht. Auch sind die für diesen Stromtheil vorhandenen Bestimmungen leider noch ausserordentlich lückenhaft. Für den Stromtheil an der Anode aber haben wir recht vollständige Ermittelungen von Gustav Wiedemann und H. C. Schmidt[2]), welche ergeben haben, dass in diesem Stromtheile das Joule'sche Gesetz jedenfalls gültig ist. Dabei ist zugleich erwiesen worden, dass es keinen Unterschied macht, ob der Strom intermittirend einer Influenzmaschine entnommen ist, oder stetig einer

[1]) Wiedem. Ann. 21, 127 ff. (1884). — [2]) Ibid. 66, 314 ff. (1898).

galvanischen Batterie. Der Nachweis für die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes ist so geführt worden, dass in dem positiven Stromtheile das Potentialgefälle unmittelbar bestimmt wurde und ausserdem, nach Festellung der Erwärmung an verschiedenen Stellen, mit Hülfe des Joule'schen Gesetzes, nach dem ja die Erwärmung diesem Gefälle und der Stromstärke proportional ist, berechnet wurde. Ich führe einige der mitgetheilten Zahlen an. Das Gas war Stickstoff.

Druck des Gases mm Hg	Stromstärke Milliampère	Potentialgefälle in Volt per 1 cm	
		beob.	ber.
2,37	0,325	78,7	69,7
2,03	0,246	75,0	64,3
1,14	0,452	36,2	39,5
0,34	0,436	19,8	17,1

Im Durchschnitt sind die aus der beobachteten Erwärmung berechneten Zahlen etwas kleiner als die beobachteten, ein Einwand gegen das Joule'sche Gesetz ist aber aus ihnen wohl nicht zu entnehmen. Da andere Versuche ergeben haben, dass das Potentialgefälle von der Anode ab zur Kathode hin stetig abnimmt, wird die Erwärmung im Anodenstrom ebenfalls an der Anode am bedeutendsten sein und nach der Kathode hin abnehmen.

In weiten Röhren waren die Erwärmungen erheblich grösser als in engen, jedoch nicht entfernt dem Querschnitt entsprechend. In zwei Röhren, deren zweite einen 1800 mal grösseren Querschnitt hatte als die erste, fanden sich, aus den Erwärmungen berechnet, folgende Potentialgefälle:

Druck des Gases mm Hg	Stromstärke Milliampère		Potentialgefälle Volt per 1 cm	
	enge Röhre	weite Röhre	enge Röhre	weite Röhre
1,17	0,143	0,295	47,1	112,1
0,59	0,178	0,252	34,6	73,5
0,41	0,214	0,214	20,8	36,4

Unmittelbar bestimmt konnte das Potentialgefälle in der weiten Röhre nicht werden, eine Vergleichung mit dem Joule'schen Gesetz bieten also diese letzteren Zahlen nicht, sie thun nur dar, dass die Stromarbeit in weiten Röhren grösser ist als in engen, vermuthlich weil in solchen weiten Röhren das Potential im positiven Stromtheile rascher abfällt als in engen, was übrigens durch andere Versuche be-

stätigt wird. Man wird annehmen dürfen, dass die Rohrwandungen durch ihre statische Ladung auf den Potentialgang verzögernd wirken, sie werden also um so einflussreicher sein, je enger das Rohr ist.

Man muss aber ferner annehmen, dass dieser Einfluss sich namentlich bei sehr engen Röhren geltend macht und mit steigender Weite sehr rasch fällt, so dass er von einer bestimmten Weite ab nur noch wenig von dieser Weite abhängt, wie im obigen Beispiel der Durchmesser des einen Rohres 40 mal grösser war als der des anderen, das Potentialgefälle aber in jenem noch nicht den dreifachen Werth des in diesem gefundenen erreichte.

Die Erwärmung im Kathodenstromtheil ist zunächst an der Kathode selbst sehr bedeutend, „sie nimmt dann ab, um innerhalb des dunklen Raumes ein Minimum zu erreichen, dann steigt sie wieder zu einem Maximum innerhalb der Glimmstrahlen und sinkt dann wieder, um nach dem positiven Licht anzusteigen". Im positiven Licht steigt sie, wie wir schon wissen, bis zur Anode hin stetig an. Der Gang der Erwärmung im Kathodenstrom entspricht dem Joule'schen Gesetze jedenfalls nicht. So fand sich in zwei Versuchen im positiven Lichte ein erheblich stärkeres Potentialgefälle als im negativen Glimmlicht — woselbst überhaupt das Potentialgefälle am geringsten sich erwies — und gleichwohl eine sehr viel schwächere Erwärmung. In einem Falle war das Potentialgefälle im positiven Lichte mehr als 40 mal so gross wie im Glimmlicht, die Erwärmung betrug jedoch kaum ein Fünftel von der in diesem Lichte, statt sie ums 40fache zu überragen, es war also die thermische Wirkung im negativen Glimmlicht 200 mal grösser als dem Joule'schen Gesetze entspricht. Wegen der hierfür von den Beobachtern gegebenen Erklärung möchte ich, da sie mir nicht einleuchtet, auf die Originalabhandlung verweisen. Hier ist noch allzuviel ungewiss und wenig studirt [1]).

Herr Warburg [2]) hat, indem er für den Anodenstromtheil die Gültigkeit des Joule'schen Gesetzes annahm, eine Rechnung über die durch die Erwärmung entstehenden Temperaturerhöhungen in der Axe und an der Wandung des bezeichneten Stromtheiles angestellt. Ist das Potentialgefälle V, die Stromstärke i, den Radius der Röhre r, so beträgt die Wärmeentwickelung für die Secunde und das Cubikcentimeter in Grammcalorien

$$q = 0{,}237 \frac{Vi}{\pi r'^2}.$$

Nach Fourier's Wärmelehre ist dann, wenn die Röhre aussen auf constanter Temperatur gehalten wird, und mit k, k' die Wärme-

[1]) Vergl. hierzu die eigenartigen Ionisirungstheorien der Elektricitätsleitung in Gasen, insbesondere J. Stark, Ann. d. Phys. 7, 417 ff., 919 ff. (1902); sowie Mie, Ann. d. Phys. 13, 857 ff. (1904), auf die einzugehen, noch sehr verfrüht sein würde. — [2]) Wiedem. Ann. 54, 265 ff. (1904).

leitungsfähigkeiten des Gases in der Röhre bezw. der Substanz der Röhre bezeichnet werden:

$$r^2 \pi q = -2 r \pi \bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial r} \text{ in jedem Abstande } r \text{ von der Axe der Röhre,}$$

$$r'^2 \pi q = -\left(2 r \pi \bar{k}' \frac{\partial \vartheta}{\partial r}\right)_{r=r'} \text{ an der inneren Seite der Röhre.}$$

Die Dichte des elektrischen Stromes ist dabei als überall gleich angesetzt. Indem die Grösse $\bar{k}$ für das Gas als nach einer linearen Formel

$$k = \bar{k}_0 (1 + \alpha \vartheta)$$

von der Temperatur abhängig und $\bar{k}'$ als constant angesehen wird, ergiebt die Integration und weitere Behandlung der Gleichungen, wegen deren auf die Abhandlung verwiesen wird, für den Temperaturüberschuss gegen die äussere Temperatur ϑ_a an der inneren Glaswand

$$\vartheta' - \vartheta_a = 0{,}0378 \frac{v i}{\bar{k}'} \frac{\delta}{r'}, \qquad \delta = \text{Dicke der Glaswand;}$$

in der Axe der Röhre

$$\vartheta_0 - \vartheta_a = u_0 \left\{1 - \frac{1}{2} \alpha u_0 + \frac{1}{2} (\alpha u_0)^2 - \frac{5}{8} (\alpha u_0)^3\right\},$$

woselbst in letzterer Gleichung bedeutet

$$u_0 = V i \left(0{,}0378 \frac{\delta}{\bar{k}' r'} + 0{,}0189 \frac{1}{\bar{k}}\right) + \vartheta_a.$$

Die mittlere Temperatur in einem Querschnitt findet sich dann aus

$$\overline{\vartheta} - \vartheta_a = V i \left(0{,}0378 \frac{\delta}{\bar{k}' \delta} + 0{,}0094 \frac{1}{\bar{k}}\right)$$
$$- u_0 \left\{\frac{1}{6} \alpha u_0 - \frac{1}{8} (\alpha u_0)^2 + \frac{1}{16} (\alpha u_0)^3\right\}.$$

Zur ziffernmässigen Benutzung der Formeln werden die Beobachtungen von Herrn A. Herz[1]) über das Potentialgefälle V in Geissler'schen Röhren herangezogen, die ganz den schon discutirten späteren entsprechen. Diese Beobachtungen sind in Stickstoff und Wasserstoff ausgeführt. Nach Herrn Winkelmann wird gesetzt:

$$k = 0{,}0000555 \,[1 + 0{,}00190 \,(\vartheta - 273)] \frac{g}{\text{cm.sec}} \text{ für Stickstoff,}$$

$$\bar{k} = 0{,}0003830 \,[1 + 0{,}00175 \,(\vartheta - 273)] \frac{g}{\text{cm sec}} \text{ für Wasserstoff.}$$

Ferner wird $\bar{k}'$ für Glas gleich 0,00163 angenommen. Die Temperatur der Umgebung sei 18° C. Die V endlich sind nach den Ver-

[1]) Wiedem. Ann. **54**, 244 (1895).

suchen des Herrn Herz in einer Tabelle zusammengestellt, die ich hier, weil sie auch sonst für diese Betrachtungen lehrreich ist, wiederhole.

I. Wasserstoff.

$2r' = 15$ mm, $i = 0{,}001$ Ampère.

Druck mm Hg	Potentialgefälle Volt per 1 cm $= V$
8,0	117,0
7,0	105,0
6,0	92,6
5,0	79,5
4,0	64,5

II. Stickstoff.

$i = 0{,}0012$ Ampère.

Druck mm Hg $= p$	Durchmesser $2r'$			
	10 mm	15 mm	20 mm	25 mm
	Potentialgefälle Volt per 1 cm $= V$			
8,0	—	156,8	—	—
7,5	—	148,4	—	—
7,0	144,4	140,1	—	—
6,5	139,2	131,9	—	—
6,0	132,6	123,8		—
5,5	126,1	115,8	—	—
5,0	118,2	107,8	—	—
4,5	109,4	99,9	97,7	—
4,0	99,7	92,2	89,3	—
3,5	89,2	84,5	80,5	—
3,0	77,7	76,1	71,2	—
2,5	—	66,2	61,5	60,2
2,0	—	55,4	51,4	48,7
1,5	—	43,6	40,8	37,5
1,0	—	—	29,8	26,9

Mit allen diesen Zahlen berechnet also Herr Warburg für ein Rohr von 15 mm innerem und 17 mm äusserem Durchmesser (s. Tabelle auf S. 342):

Die Zahlen zeigen recht deutlich den Einfluss des Gases und der Stromstärke. Ausserdem ist zu ersehen, dass die Temperaturen im Anodenraum sich jedenfalls in sehr mässigen Grenzen halten; im Kathodenraum können sie viele Hunderte oder nach manchen Schätzungen

I. Stickstoff.

p	V	$\vartheta' - \vartheta_a$ °C.	$\vartheta_0 - \vartheta_a$ °C.	$\overline{\vartheta} - \vartheta_a$ °C.
		$i = 0{,}0012$ Ampère.		
8	156,8	0,55	59,2	30,4
5	107,8	0,38	41,3	21,1
3	76,1	—	29,4	14,9
2	55,4	0,19	21,6	11,0
		$i = 0{,}0032$ Ampère.		
8	139,8	1,29	132,6	69,6
3	59,1	—	59,5	30,5
2	38,4	0,36	39,2	20,0

II. Wasserstoff.

		$i = 0{,}001$ Ampère.		
8	117	6,0	6,0	3,9
5	79,5	4,1	4,1	2,1

an einzelnen Stellen gar Tausende oder Zehnsausende Grade erreichen. Was übrigens die Abhängigkeit von der Stromstärke anbetrifft, so spricht sie sich darin aus, dass das Potentialgefälle entgegen dem Ohm'schen Gesetze durch die Stromstärke mit bestimmt wird, freilich um so weniger, je enger die Röhre ist. Im Uebrigen würden die A. Herz'schen Versuche lehren, dass die Erwärmung bei gleicher Rohrweite mit wachsendem Gasdruck zunimmt, wenn auch schwächer als der Druck, und bei gleichem Druck mit wachsender Rohrweite abnimmt. Das letztere steht in Widerspruch zu dem von G. Wiedemann und G. C. Schmidt ermittelten, oben dargelegten Ergebniss, wofür ich eine Erklärung nicht weiss. Doch sind die Variationen in den Rohrweiten bei den Versuchen von A. Herz viel geringer als bei denen der erstgenannten Forscher, und da es sich immerhin um nur geringe Unterschiede handelt, mögen die Versuche von Herrn A. Herz nicht beweisend genug sein. Entsprechende Berechnungen und ausserdem unmittelbare Temperaturbeobachtungen sind noch von Herrn Kerkhof [1]) ausgeführt, doch kommen neue thermodynamische Gesichtspunkte dabei nicht zum Vorschein.

Wegen der Abhängigkeit der Vorgänge von der Temperatur selbst sei noch auf eine Arbeit des Herrn G. C. Schmidt verwiesen [2]).

[1]) Ann. d. Phys. **4**, 323 ff. (1901). — [2]) Ibid. **1**, 625 ff. (1900).

Ein Convectivstrom hat als solcher keine Wärmewirkung auf seiner Bahn (vergl. jedoch S. 310), wenigstens keine, welche sich mit der durch den Leitungswiderstand veranlassten vergleichen liesse (vergl. jedoch das S. 311 Gesagte). Gleichwohl kann ein solcher Strom grosse Energiemengen mit sich führen. Ein gutes Beispiel dafür sind die Kathodenstrahlen, die man in Brennpunkten vereinigen kann, in denen Platin schmilzt. Herr Cady [1]) hat die Energie der Kathodenstrahlen unmittelbar gemessen. Er stellt folgende Betrachtung an. Wenn Kathodenstrahlen auf einen Körper auftreffen, geben sie ihm ihre Ladung und ihre Energie ab. Die Ladung auf Secunde bezogen, ist dem elektrischen Strom zu vergleichen, sie ist eine Stromstärke i. Die Energie dient zur Erwärmung des Körpers. Der Körper sei zur Erde abgeleitet, so bildet also die ständig zugeführte Ladung einen Strom: ist ε die Elektricitätsmenge, die ein Theilchen eines Kathodenstrahles mit sich führt und bedeutet N die Zahl Kathodentheilchen (Elektronen), von denen der Körper in der Secunde getroffen wird, so soll hiernach sein

4) $$i = N\varepsilon.$$

Mit m bezeichnen wir die Masse eines Elektrodentheilchens, mit v seine Geschwindigkeit. Die in der Secunde zugeführte materielle Energie wird dann

5) $$A = \frac{1}{2} N m v^2.$$

Ist aber V die Spannungsdifferenz zwischen Kathode und Körper, so giebt $V\varepsilon$ den ganzen elektrischen Energieabfall eines Kathodentheilchens von der Kathode bis zum Körper, also dass wird

6) $$V\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2.$$

Daher bekommen wir

7) $$A = NV\varepsilon = Vi.$$

Das entspricht genau dem Joule'schen Gesetz.

Wenn Kathodentheilchen reflectirt werden, ohne ihre Ladung abzugeben und ohne die Energie zu ändern, bleibt die Gleichung bestehen, nur dass i anders zu berechnen ist. Wird jedoch dabei ein Theil der Energie verbraucht, so muss die Formel corrigirt werden. Zunächst ist, wenn mit r der Bruchtheil reflectirter Theilchen bezeichnet wird, überhaupt

8) $$i = N\varepsilon\,(1 - r).$$

Ferner haben wir, falls von der Energie der Theil r' verbraucht ist,

9) $$A = N(1 - r)\,\frac{1}{2} m v^2 + Nr\,(1 - r')\,\frac{1}{2} m v^2.$$

---

[1]) Drude's Ann. 1, 678 ff. (1900).

In Verbindung mit der Gleichung $V\varepsilon = \frac{1}{2} m v^2$ erhält man hiernach

10) $$A = \frac{1 - r r'}{1 - r} i V.$$

Das also sind die Gleichungen, zu denen Herr Cady gelangt. Bei den Versuchen diente als auffangender Körper eine gegen anderweitige Strahlung geschützte Thermosäule oder ein entsprechend geschütztes Bolometer. Der Potentialabfall (das Potential an der Kathode) betrug gegen 2000 bis 5500 Volt, der Druck innerhalb der Geisslerröhre schwankte von etwa 0,1 mm Hg bis 0,01 mm Hg. Ich führe nur einige Zahlenergebnisse an:

Versuche mit der Thermosäule.

(Inhalt der bestrahlten Fläche etwa 0,5 qcm.)

Druck mm Hg	$i\,10^7$ Ampère	V	$A\,10^5$ g . cal.	$\frac{iV}{A}$
0,043	39,7	4130	271	1,45
0,048	24,1	3560	126	1,63
0,052	22,9	4400	183	1,32
0,046	13,5	3950	102	1,26
0,017	11,4	4440	147	0,82
0,032	8,57	4200	92,1	0,94
0,048	8,40	4000	73,0	1,11
0,046	4,76	4130	50,1	0,93
0,018	4,08	4200	58,7	0,70
0,050	2,64	3980	80,2	0,84
0,018	2,52	4000	35,2	0,69
0,048	1,15	3500	10,9	0,88
0,034	1,62	3105	16,8	0,72
0,016	1,13	5320	19,4	0,74
0,013	1,70	2410	13,5	0,73
0,014	0,70	5350	11,3	0,80
0,046	0,76	3080	5,94	0,93
0,013	0,34	5390	5,37	0,83
0,012	0,23	4700	3,48	0,75

Die Zahlen der letzten Spalte sollten 1 sein, sie weichen aber nach beiden Seiten von 1 ab. Ein Gang mit der Spannungshöhe ist nicht ersichtlich, wohl aber ein solcher mit der Kathodenstromstärke und zwar fällt die Grösse $\frac{iV}{A}$ trotz vieler Abweichungen durchschnittlich mit fallendem i. In der Mittelreihe, die Herr Cady giebt, ist das ganz deutlich:

Druck	$10^7\, i$ Ampère	$\frac{iV}{A}$
0,041	19,6	1,32
0,035	7,41	0,97
0,026	4,29	0,85
0,033	2,02	0,84
0,023	0,49	0.83

Die Versuche mit dem Bolometer führten zu dem gleichen Ergebnis; in einer Reihe, in der die Stromstärke von $6{,}1 \times 10^{-7}$ Amp. auf $1{,}7 \times 10^{-7}$ Amp. fiel (während die Spannung von 2270 Volt auf 4460 Volt stieg), nahm die Grösse $\frac{iV}{A}$ ab von 1,80 bis 0,81. Die Theorie folgt also den Thatsachen nicht. Herr Cady nimmt zur Erklärung der Abweichung an — und man wird ihm darin beistimmen — dass die gemessene Grösse i mehr betrifft als den Kathodenstrom, da zu diesem Kathodenstrom noch etwas Leitungsstrom hinzukommt, der unter den Beobachtungsverhältnissen mit wachsendem Kathodenstrom zunimmt. Zur Ermittelung der Grössen r, r' reichten die Versuche nicht aus. Doch hat Herr E. Wiedemann[1]) in einer Untersuchung über die durch Kathodenstrahlen hervorgebrachte Luminescenz ermittelt, dass von der Energie dieser Strahlen $^1/_{20}$ bis $^1/_{14}$ auf Hervorbringung von Luminescenzlicht verwendet werden kann.

Wie die kinetische Energie der Kathodenstrahlen aufzufassen ist, ergiebt sich aus den Annahmen über die Natur dieser Strahlen als Convectionsströme, es ist mechanische lebendige Kraft.

Die Umwandlung der elektrischen Energie eines Stromes in einem Leiter in Wärme hat man einer Art Reibungswiderstand zugeschrieben, die der Strom im Leiter zu überwinden haben soll. Wir wissen schon nicht recht, was Reibung materieller Theilchen gegen materielle eigentlich ist, geschweige eines elektrischen Stromes gegen materielle Substanz. Die Elektronentheorie nimmt bekanntlich an — und es ist dieses eine Auffassung, die in ihrem Wesen schon auf Wilhelm Weber zurückgeht, während sie ihre Ausbildung freilich Herrn Giese und Anderen zu verdanken hat —, dass in Leitern das Strömen von Elektricität nichts anderes ist wie Bewegen von, wesentlich negativen, Elektronen, entweder von Schicht zu Schicht, so dass jedes Elektron, selbst getrieben, vor ihm befindliche vertreibt und sich an deren Stelle in der Molekel setzt, um dann wieder vom folgenden vertrieben zu werden, oder in Schwärmen durch die Substanz des Leiters. Hier würde der Reibungswiderstand so aufzufassen sein wie der materieller Theilchen gegen andere materielle Theilchen. Herr Drude hat aber

[1]) Wiedem. Ann. 66.

die Vermuthung ausgesprochen, dass dieser Widerstand möglicher Weise mit dem übereinkommt, den ein elektrischer Körper an sich in Folge der elektrischen Kraftwirkung erfahren muss, wenn er sich zwischen einem Schwarm anderer geladener Körper bewegt. Das mag sein, aber wie die dadurch verbrauchte Energie sich in Wärme umsetzt, d. h. in lebendige Kraft einer ganz ungeordneten Bewegung, wenn wir die Lehren der Kinetik gelten lassen, wird daraus nicht zu entnehmen sein. Im Gegentheil hat ja W. Thomson gemeint, es könnte die bei materieller Reibung auftretende Wärme in elektrischen Vorgängen ihren Grund haben, die durch die Reibung hervorgerufen werden und in ihrem Ablauf nach dem Joule'schen Gesetz Wärme entwickeln. Eher könnte man vielleicht die Wärmen in Leitern so erklären, wie die des Kathodenstromes, durch Stosswirkungen der Elektronen gegen die Molekeln, besser gegen die auf den Molekeln befindlichen Elektronen, wodurch auch die Molekeln in zitternde Bewegung geraten. Die wahrscheinlich relativ geringe Geschwindigkeit der Bewegung der Elektronen in Leitern würde durch die grosse Zahl sich bewegender Elektronen ausgeglichen werden (vergl. wegen der Berechnungen von Herrn Riecke und Drude S. 409 ff.). Hier ist als Vermuthung aufgestellt, dass wenigstens ein Theil der Joule'schen Wärme aus dem stetigen Verschwinden der von den Elektronen in Folge der Bewegung stetig geschaffenen magnetischen Felder stamme (S. 310). Aber eine sichere Vorstellung von der Entstehung der Wärme giebt das auch nicht, da wir nicht genau wissen, was ein magnetisches Feld ist, wie es entsteht und wie es vergeht. Am Ende kommt auch hier alles auf Reibung hinaus.

Das Joule'sche Gesetz ist von ausserordentlicher Allgemeinheit, es gilt für jede beliebige Stromart. Wir haben schon gesehen, dass es auch auf disruptive Entladungen in gewisser Hinsicht Anwendung findet. Ich will hier noch einige Beobachtungen anführen, welche von Herrn Lindemann[1]) an Condensatorentladungen ohne und mit Inductionskreis gemacht sind. Nach der Darstellung 3_3) des Gesetzes ist für constante elektromotorische Kraft QW constant. Aus den Untersuchungen des Genannten an einem Condensator, der sich frei in einer Funkenstrecke entlud, sind nachfolgende Zahlen berechnet:

$V = 245$ Volt		$V = 3700$ Volt		$V = 5030$ Volt
W	JQW	W	JQW	JQW
Ohm	1065	Ohm	1195	1195
39,36	1378	19,93	1196	2232
34,28	1388	15,00	1170	2160
29,51	1357	10,00	1111	2060
24,36	1328	5,25	967	1816
19,96	1397			

[1]) Ann. d. Phys. **4**, 101 ff. (1903).

Das Gesetz bewahrheitet sich hier, wie man sieht, nicht vollständig; in den beiden Reihen für hohe Stromspannung steigt das Product aus Joule-Wärme und Widerstand mit wachsendem Widerstande sicher und selbst in der ersten Reihe für $V = 245$ ist dieses Ansteigen mindestens angedeutet.

Herr Lindemann liess vom Entladungsstrom in eine Drahtspule elektrische Ströme induciren und maass (bolometrisch) auch deren Jouleenergie. Die entsprechende Berechnung aus seinen Zahlen ergiebt:

W Ohm	$V = 4470$ Volt	$V = 6330$ Volt	$V = 8150$ Volt
	$\frac{JQW}{885}$		
14,97	33,68	67,36	110,78
10,04	30,12	60,04	100,40
5,14	26,98	55,26	92,52
3,215	23,79	48,22	79,57
1,395	16,74	33,83	56,16
0,29	6,09	12,18	20,30

V ist das Entladungspotential des Condensators. Hier wachsen die Zahlen sehr bedeutend mit steigendem Widerstande. Wenn man die Werthe von Q und W graphisch aufträgt, erhält man Curven, die nach Herrn Lindemann's Zeichnungen wie gleichseitige Hyperbeln aussehen. Indessen handelt es sich hier um einen Inductionsstrom, dessen Verlauf in den betreffenden Versuchen ziemlich complicirt ist. Der Genannte entwickelt die hier in Betracht kommende Theorie nach von Herrn Riecke gegebenen allgemeinen Formeln. Es folgt daraus eine sehr verwickelte Gleichung für die Joule-Wärme, wegen deren Ableitung und Form auf die Abhandlung verwiesen wird. Benutzt man diese Gleichung, so bekommt man Zahlen für die Joulewärme im Inductionskreise, die sich den unmittelbar ermittelten sehr gut anschliessen. Ich führe die Zusammenstellung an:

W Ohm	V Volt	JQ	
		ber.	beob.
2,30	9800	9 360	9 300
2,01	8780	17 790	18 600
1,74	5000	13 380	13 450
1,48	3700	12 170	12 400

Das Joule'sche Gesetz ist von Herrn Lindemann für diese besonderen Ströme auch nach anderer Richtung hin geprüft und verwendet worden. doch mag das Mitgetheilte genügen.

Es ist noch darauf hinzuweisen, dass die Joule'sche Wärme nicht umkehrbar ist, es handelt sich stets um Wärmeentwickelung, niemals um Wärmeabsorption. Es ist auch klar, dass ein Strom, wenn er Widerstand überwinden muss, immer Arbeit leistet, welche Richtung er auch haben mag, Wechselströme entwickeln in demselben Sinne Joule-Wärme wie Gleichströme. Dass auch umkehrbare Wärmeerscheinungen bei Strömen vorkommen, werden wir sofort im nächsten Abschnitt sehen. Gleichwohl muss die Anwendung des Entropieprincips auf Ströme im Allgemeinen zu Vergleichungen führen.

94. Thermostrom, Peltier- und Thomson-Wärme.

Die Zahl der Theorien über den Thermostrom und die dabei ins Spiel kommenden Wärmen ist sehr gross, ein Beweis, auf wie unsicherem Boden wir uns befinden. Indessen sind es hier weniger die Entwickelungen und Ergebnisse als die Grundlagen, welche den Zweifeln unterliegen. Sie scheiden sich in zwei Classen; in der einen wird mit Clausius angenommen, dass im Thermostrom wie in jedem anderen Strom lediglich Elektricität sich bewegt, getrieben durch stets sich wiederherstellende elektromotorische Kräfte, nach der anderen soll gemäss F. Kohlrausch jeder elektrische Strom mit einem Wärmestrom und jeder Wärmestrom mit einem elektrischen verbunden sein. Die älteste Theorie des Thermostromes — über deren Ergebnisse man übrigens bis jetzt auch noch nicht hinaus gekommen ist —, die von W. Thomson, steht in der Mitte zwischen beiden Classen. Ich werde beide Arten von Theorien behandeln, indem ich bemerke, dass die erste sich mehr für die Thermodynamik, die zweite mehr für die Kinetik fruchtbar erwiesen hat.

In der ersten Classe von Theorien die erste Stelle nimmt die von Clausius[1]) in seiner lichtvollen Weise ausgearbeitete Theorie ein, die übrigens fast gleichzeitig mit der ersten Theorie überhaupt, der von W. Thomson, gegeben worden ist.

Der eigentliche sogenannte Thermostrom entsteht bekanntlich, so oft zwei Leiter verschiedener Art durch Zusammenlöthen ihrer Enden zu einem metallischen Kreise vereinigt sind und die eine Löthstelle auf anderer Temperatur sich befindet als die andere. Er dauert so lange an, als der Unterschied in der Temperatur der Löthstellen besteht. Wird dieser Unterschied durch eine Wärmequelle dauernd aufrecht erhalten, so fliesst der Strom dauernd, und er fliesst stationär, sofern der Unterschied auf gleicher Höhe bleibt. Wenn der Strom, ohne besondere Arbeit zu verrichten, fliesst, verzehrt er wie jeder andere seine ganze Energie im Stromkreise, indem er dort Wärme hervorbringt, und zwar genau dem Joule'schen Gesetze entsprechend; er erwärmt also den ganzen Stromkreis proportional dem Quadrat seiner Stärke und

[1]) Die mechanische Wärmetheorie, 2. Aufl., Bd. II, Abschnitt VII.

proportional dem Widerstande immer in gleicher Weise, nach welcher Richtung er auch fliesst. Zugleich jedoch tritt noch eine besondere Wärmewirkung an den Löthstellen ein, die man nach ihrem Entdecker als den Peltier-Effect bezeichnet hat. Der Strom schlägt nämlich bei einem bestimmten Leiterpaar eine bestimmte Richtung ein; so, wenn Wismuth und Antimon genommen sind, geht er an der wärmeren Löthstelle vom Wismuth durch diese Löthstelle zum Antimon, dann durch das Antimon zur kälteren Löthstelle, durch diese zum Wismuth und wieder zur wärmeren Löthstelle. Lässt man nun in diesen Kreis überhaupt irgend einen Strom circulieren, so kühlt er die Löthstellen ab, wenn er in der Richtung fliesst, die er als Thermostrom einschlagen würde, nämlich von Wismuth zu Antimon und zu Wismuth zurück, und erwärmt die Löthstellen noch besonders, wenn seine Richtung entgegengesetzt ist. Diese an den Löthstellen entzogene bezw. entwickelte Wärme ist die Peltier-Wärme, sie wechselt mit der Richtung des Stromes ihr Zeichen, was die Joule-Wärme nicht thut, die ja immer in einer Wärmeentwickelung besteht.

Clausius nimmt nach dem Vorgange von Helmholtz (vergl. Abschnitt 96) an, dass an der Berührungsstelle zweier verschiedener Körper eine Doppelschicht sich ausbildet, welche aus zwei Schichten Elektricität besteht, deren eine positiv, deren andere negativ ist. Die Ausbildung dieser Doppelschicht soll nach Helmholtz eine Folge der Kraftwirkungen der materiellen Molekeln auf die Elektrizitäten sein, welche Kraftwirkungen für verschiedene Körper verschieden gross angenommen werden. Hierauf komme ich später, bei der Theorie der galvanischen Batterie, noch zurück.

Die Hauptsache ist, dass Elektricität einer Art nach einer, die der anderen Art nach der anderen Richtung getrieben wird, wodurch die Doppelschicht hervorgebracht wird, als ob an der Stelle eine elektromotorische Kraft wirkt. Diese elektromotorische Kraft ist durch den Potentialsprung gegeben bei dem Uebergange von der einen Schicht der Doppelschicht zu der anderen. Mit Herrn Planck[1]) nennen wir diese von Substanz ausgehende Kraft, welche Elektricitäten in Bewegung setzt, eine elektromoleculare. Indessen können auf solche Weise nur Gleichgewichte entstehen, wie Clausius näher ausführt und wie übrigens auch von Helmholtz nicht bezweifelt worden ist. Clausius fügt deshalb noch die Annahme hinzu, dass auch Wärme Elektricität von einem Körper nach einem anderen ihn berührenden soll treiben können, und zwar so lange sie wirkt. Sind nun die beiden Löthstellen gleich temperirt, so wird eine Elektricität an beiden Stellen mit gleicher Kraft nach entgegengesetzten Richtungen getrieben, es kann also ein Strom nicht entstehen. Besitzt aber eine Löthstelle eine höhere Temperatur als die andere, so überwiegt dort die treibende Kraft und die

[1]) Wiedem. Ann. 36, 628 (1889).

Elektricität wird in Bewegung gesetzt, es fliesst ein elektrischer Strom. Die ganze Arbeit der Wärme besteht nun darin, dass sie an der einen Löthstelle die Elektricität von der einen Seite zur anderen treibt, also sie veranlasst, den einen Körper zu durchströmen, dann die andere Löthstelle zu passiren und zuletzt durch den zweiten Körper zu fliessen.

Die beiden Körper werden mit a und b bezeichnet, die Löthstellen in Richtung der Strombewegung mit (ba), (ab). Die positive Stromrichtung sei also $(ba)\,a\,(ab)\,b\,(ba)$, so dass, wenn b Wismuth, a Antimon bedeutet, die Stelle (ba) wärmer wäre als die (ab). Das Potential von a an der Löthstelle (ab) sei V^a_{ab}, das von b an der gleichen Stelle V^b_{ab}; ähnlich das Potential von a an der Löthstelle (ba) V^a_{ba}, das von b ebendaselbst V^b_{ba}, an allen anderen Stellen bezeichne ich die Potentiale mit V^a, V^b. Dann sind die elektromotorischen Potentialdifferenzen an den Löthstellen in der Richtung des positiven Stromes

$$1) \qquad A_{ab} = V^b_{ab} - V^a_{ab}, \quad A_{ba} = V^a_{ba} - V^b_{ba}.$$

Die beiden Körper nehmen wir der Einfachheit halber als drahtförmig an, die Stromstärke i ist dann überall die nämliche und die an den Löthstellen von den elektrischen Kräften geleisteten Arbeiten sind demnach

$$2) \quad E_{ab} = i(V^a_{ab} - V^b_{ab}) = -iA_{ab}, \quad E_{ba} = i(V^b_{ba} - V^a_{ba}) = -iA_{ba}$$

bei positiver Stromrichtung positiv, wenn der Uebergang der Elektricität von höherem zu niedrigerem Potential stattfindet, negativ, wenn umgekehrt die Elektricität von niedrigerem Potential zu höherem übergeht. Im ersten Falle geschieht von der Elektricität eine wirkliche Arbeitsleistung, im zweiten ein Arbeitsgewinn.

Die Summe giebt die Gesammtarbeit der Wärme an den beiden Löthstellen und sie ist

$$3) \qquad E_{ab} + E_{ba} = i(V^a_{ab} + V^b_{ba} - V^b_{ab} - V^a_{ba}).$$

Es ist aber die im Leiter a bezw. im Leiter b entwickelte Wärmemenge[1]) nach dem Joule'schen Gesetze

$$4) \qquad \overline{Q}_a = \frac{i}{J}(V^a_{ba} - V^a_{ab}), \qquad \overline{Q}_b = \frac{i}{J}(V^b_{ab} - V^b_{ba}),$$

somit

$$5) \qquad \overline{Q}_a + \overline{Q}_b = \frac{i}{J}(V^b_{ab} + V^a_{ba} - V^a_{ab} - V^b_{ba}),$$

und wir bekommen nach 3)

$$6_1) \qquad -i(E_{ab} + E_{ba}) = J(\overline{Q}_a + \overline{Q}_b).$$

Da nun $\overline{Q}_a + \overline{Q}_b$ unter allen Umständen positiv ist, muss $i(E_{ab} + E_{ba})$ negativ sein und hieraus folgt, dass an den Löthstellen durch den

[1]) Die $\overline{Q}$ haben also entgegengesetztes Zeichen wie die sonst mit Q bezeichneten Grössen.

Thermostrom insgesammt stets Wärme verbraucht wird, und dass die an den Löthstellen verbrauchte Wärme so gross ist wie die im ganzen Thermostromkreise nach dem Joule'schen Gesetze entwickelte. Das entspricht eben dem Princip der Erhaltung der Energie. Die ganze den Thermostrom treibende elektromotorische Kraft ist

$$7) \qquad A = V^b_{ab} - V^a_{ab} + V^a_{ba} - V^b_{ba} = A_{ab} + A_{ba}.$$

Wir wenden nun den zweiten Hauptsatz an, und zwar haben wir es zu Folge des Peltier'schen Phänomens mit einem umkehrbaren Vorgange zu thun. Es sei die absolute Temperatur an der einen Löthstelle ϑ_{ab}, an der anderen ϑ_{ba}, die entwickelte Wärmemenge entsprechend $\overline{Q}_{ab}$, $\overline{Q}_{ba}$. Wir haben dann nach dem zweiten Hauptsatz (Gleichung 4), S. 4 von Bd. II)

$$8) \qquad \frac{\overline{Q}_{ba} - \overline{Q}_{ab}}{\overline{Q}_{ab}} = \frac{\vartheta_{ba} - \vartheta_{ab}}{\vartheta_{ab}}.$$

Die Temperaturdifferenz der beiden Lötstellen sei unendlich gering gleich $d\vartheta$ und für ϑ_{ab} schreiben wir ϑ, so dass wird $\vartheta_{ab} = \vartheta_{ba} - d\vartheta$ und

$$9) \qquad \frac{\overline{Q}_{ba} - \overline{Q}_{ab}}{\overline{Q}_{ab}} = \frac{d\vartheta}{\vartheta}.$$

Die Widerstände der beiden Stromzweige seien W_a, W_b, ihren Gesammtwiderstand $W_a + W_b$ bezeichnen wir mit W, so ist

$$10) \quad i = \frac{V^a_{ba} - V^a_{ab}}{W_1} = \frac{V^b_{ab} - V^b_{ba}}{W_2} = \frac{V^a_{ba} - V^a_{ab} + V^b_{ab} - V^b_{ba}}{W}$$
$$= \frac{A_{ab} + A_{ba}}{W} = \frac{A}{W},$$

somit nach Gleichung 1) und 2)

$$11) \quad J\overline{Q}_{ab} = E_{ab} = -\frac{A_{ab} + A_{ba}}{W} A_{ab}, \quad J\overline{Q}_{ba} = -\frac{A_{ab} + A_{ba}}{W} A_{ba}.$$

$$6_2) \qquad J(\overline{Q}_{ab} + \overline{Q}_{ba}) = -\frac{(A_{ab} + A_{ba})^2}{W},$$

woraus ebenfalls erhellt, dass $\overline{Q}_{ab} + \overline{Q}_{ba}$ stets negativ ist.

Sind die beiden Löthstellen fast gleich temperirt, so werden sich die elektromotorischen Kräfte, abgesehen vom Zeichen, nur unendlich wenig von einander unterscheiden, wir haben also

$$12) \qquad A_{ab} = -A_{ba} + \frac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

und

13)
$$\begin{cases} J\bar{Q}_{ba} = +\dfrac{A_{ba}}{W}\dfrac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta}\,d\vartheta, \\ J\bar{Q}_{ab} = +\dfrac{A_{ba} - \dfrac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta}\,d\vartheta}{W}\dfrac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta}\,d\vartheta, \end{cases}$$

woraus dann folgt

14)
$$J(\bar{Q}_{ba} - \bar{Q}_{ab}) = \frac{1}{W}\left(\frac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta}\right)^2 (d\vartheta)^2,$$

und weiter

$$\frac{J(\bar{Q}_{ba} - \bar{Q}_{ab})}{J\bar{Q}_{ab}} = \frac{\dfrac{1}{W}\left(\dfrac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta}\right)^2 (d\vartheta)^2}{\dfrac{A_{ba}}{W}\dfrac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta}\,d\vartheta} = \frac{\dfrac{\partial A_{ba}}{\partial \vartheta}\,d\vartheta}{A_{ba}}.$$

Da nun diese Grösse gleich $\frac{d\vartheta}{\vartheta}$ sein soll, ergiebt sich

15)
$$\frac{dA_{ba}}{A_{ba}} = \frac{d\vartheta}{\vartheta}$$

oder

16)
$$A_{ba} = \alpha_{ba}\vartheta.$$

Das ist der berühmte, von Clausius fast gleichzeitig mit W. Thomson entdeckte Satz, wonach überhaupt die thermoelektrische Potentialdifferenz, die thermoelektrische Spannung zwischen zwei Leitern, proportional der absoluten Temperatur sein soll, und dieser Satz ist der unmittelbare Ausdruck des Carnot-Clausius'schen Hauptsatzes für diesen Fall.

Die ganze thermoelektrische Kraft ist

17)
$$A = \alpha_{ab}\vartheta_{ab} + \alpha_{ba}\vartheta_{ba}.$$

Ist nun

$$\alpha_{ba} = -\alpha_{ab} = \alpha,$$

d. h. α unabhängig von der Temperatur, so wird

18)
$$A = \alpha(\vartheta_{ba} - \vartheta_{ab}),$$

die ganze thermoelektrische Kraft ist proportional der Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen.

Wie diese Gleichungen auf Kreise mit beliebig vielen Leitern auszudehnen sind, ist klar; man hat, wenn die Leiter mit 1, 2, 3, . . ., x bezeichnet und den Grössen Indices nach dem obigen Muster verliehen werden:

19)
$$A_{12} = V_{12}^2 - V_{12}^1, \quad A_{23} = V_{23}^3 - V_{23}^2, \quad A_{34} = V_{34}^4 - V_{34}^3, \ldots$$
$$A_{x-1\,x} = V_{x-1\,x}^x - V_{x-1\,x}^{x-1}, \quad A_{x1} = V_{x1}^1 - V_{x1}^x;$$

20) $$A = A_{12} + A_{23} + A_{34} + \cdots + A_{\varkappa-1\,\varkappa} + A_{\varkappa 1};$$

21) $$E_{12} = -iA_{12},\quad E_{23} = -iA_{23},\quad E_{34} = -iA_{34}, \ldots,$$
$$E_{\varkappa-1\,\varkappa} = -iA_{\varkappa-1\,\varkappa},\quad E_{\varkappa 1} = -iA_{\varkappa 1};$$

22) $$J\overline{Q}_{12} = E_{12},\quad J\overline{Q}_{23} = E_{23},\quad J\overline{Q}_{34} = E_{34}, \ldots,$$
$$J\overline{Q}_{\varkappa-1\,\varkappa} = E_{\varkappa-1\,\varkappa},\quad J\overline{Q}_{\varkappa 1} = E_{\varkappa 1};$$

23) $$J\overline{Q}_1 = \frac{i^2}{W_1},\quad J\overline{Q}_2 = \frac{i^2}{W_2},\quad J\overline{Q}_3 = \frac{i^2}{W_3}, \ldots,\quad J\overline{Q}_\varkappa = \frac{i^2}{W_\varkappa};$$

24) $$i = \frac{V^1_{\varkappa 1} - V^1_{12}}{W_1} = \frac{V^2_{12} - V^2_{23}}{W_2} = \frac{V^3_{23} - V^3_{34}}{W_3} = \cdots$$
$$= \frac{A}{W_1 + W_2 + W_3 + \cdots + W_\varkappa} = \frac{A}{W}.$$

Diese Gleichungen sind noch sämmtlich allgemein gültig, und wir werden von ihnen auch noch anderweitig Gebrauch zu machen haben. Nun ergiebt der erste Hauptsatz

25) $$\overline{Q}_1 + \overline{Q}_2 + \overline{Q}_3 + \cdots + \overline{Q}_\varkappa = -(\overline{Q}_{12} + \overline{Q}_{23} + \overline{Q}_{34} + \cdots + \overline{Q}_{\varkappa-1\,\varkappa} + \overline{Q}_{\varkappa 1}),$$

und der zweite

26) $$A_{12} = \alpha_{12}\vartheta_{12},\quad A_{23} = \alpha_{23}\vartheta_{23},\quad A_{34} = \alpha_{34}\vartheta_{34}, \ldots,$$
$$A_{\varkappa-1\,\varkappa} = \alpha_{\varkappa-1\,\varkappa}\vartheta_{\varkappa-1\,\varkappa},\quad A_{\varkappa 1} = \alpha_{\varkappa 1}\vartheta_{\varkappa 1}.$$

Die Ableitung ist die von Clausius selbst gegebene. Clausius bemerkt noch, dass jede der Grössen α sich als Differenz zweier Grössen muss darstellen lassen, von denen eine nur von der Beschaffenheit der einen der sich berührenden Substanzen abhängt, die andere nur von derjenigen der anderen Substanz. Somit ist noch allgemein

27) $$\alpha_{i\,i+1} = \alpha_i - \alpha_{i+1}$$
28) $$A_{i\,i+1} = (\alpha_i - \alpha_{i+1})\vartheta_{i\,i+1}$$
$$\Big\} \quad i = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa.$$

Die negativen Werthe der Q sind die Peltierwärmen.

Wir gehen zurück auf den einfachen Fall eines Kreises aus zwei Metallen und haben also für diesen die Beziehung unter 18). Dieser zu Folge soll A stets proportional der Temperaturdifferenz der Löthstellen wachsen. Das trifft nun unter Umständen wohl zu, im Allgemeinen aber nur für nicht zu grosse Temperaturdifferenzen. Hält man in einem Kreise aus Platin und Eisen die eine Löthstelle constant auf 20°, so darf man die andere bis zu 180° erwärmen, ehe die elektromotorische Kraft merklich anders sich ändert als proportional der Temperaturdifferenz. Für ein Thermoelement aus Platin und Palladium soll die Proportionalität sogar von 0° bis 350° bestehen. In anderen Fällen aber treten Abweichungen schon für relativ geringe Temperaturdifferenzen auf. G. Wiedemann fand in einem Element aus Silber und Stahl pro 1° Temperaturdifferenz:

Zwischen	0° u. 15°	0° u. 45°	0° u. 57°	0° u. 70°	0° u. 88°
Elektr. Kraft	2,80	2,79	2,69	2,64	2,62

Die Kraft fiel also stetig. Aehnlichen Gang zeigten die Zahlen für ein Element Kupfer-Eisen und Messing und Eisen. Dagegen stieg die Kraft mit wachsender Temperaturdifferenz rascher, als dieser Differenz entsprach, bei einem Element aus Kupfer und Neusilber. Ein erhebliches Ansteigen bis in sehr hohe Temperaturen hinein hat auch Becquerel für ein Platin-Palladium-Element festgestellt. Die Zahlen sind lehrreich. Die eine Löthstelle ist immer auf 0° gehalten, die andere ist bis zu 1400° erhitzt. Die elektromotorische Kraft bei der Temperatur 100° der warmen Löthstelle ist gleich 1 gesetzt. So fand sich

Temperatur	100	200	300	400	500	600	800	1000	1200	1400
Elektr. Kraft	1	2,16	3,40	4,57	6,26	8,13	12,42	17,11	22,36	28,07

Bei 1400° ist die Kraft mehr wie zweimal so gross, als sie der theoretischen Voraussicht nach sein sollte. Aehnlich sollen sich auch andere Elemente verhalten, wie Platin-Kupfer, Platin-Zink, Kupfer-Blei, Kupfer-Zink u. s. f.

In vielen anderen Fällen wächst die elektromotorische Kraft zunächst proportional der Temperaturdifferenz, dann immer langsamer als diese, bis sie einen höchsten Betrag erreicht hat; von diesem Punkte ab fällt sie mit weiter steigender Temperatur der heissen Löthstelle, um schliesslich bis Null zu sinken und bei noch weiter wachsender Temperatur sogar ihr Zeichen zu wechseln. So hat ein Element Zink-Silber, dessen eine Löthstelle auf 0° C. gehalten wird, das Maximum der elektromotorischen Kraft, wenn die andere Löthstelle die Temperatur 120° C. aufweist, und die Kraft Null, wenn diese Stelle weiter bis 215° C. erhitzt ist. Unter gleichen Umständen hat man nach Hankel:

Element	Maximum der elektr. Kraft	Umkehrung der elektr. Kraft	Element	Maximum der elektr. Kraft	Umkehrung der elektr. Kraft
	°C.	°C.		°C.	°C.
Zink-Eisen . .	143	252	Messing-Eisen .	206	—
Zinn-Eisen . .	167	—	Blei-Eisen . . .	235	—
Kupfer-Eisen .	168	270	Zink-Silber . .	—	155
Silber-Eisen . .	184	295	Zink-Kupfer . .	—	171
Gold-Eisen . .	195	—	Gold-Messing .	—	224

Zur Darstellung dieser Verhältnisse hat sich bekanntlich in sehr vielen Fällen eine von Avenarius [1]) vorgeschlagene Formel als zweckmässig erwiesen, sie lautet:

$$A = (\vartheta_1 - \vartheta_2)\,[\alpha' + \beta'\,(\vartheta_1 + \vartheta_2)] = (t_1 - t_2)\,[\alpha + \beta\,(t_1 + t_2)].$$

[1]) Pogg. Ann. 119 (1863).

wenn t die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet. Herr Noll[1]) hat eine grosse Anzahl von Untersuchungen an Combinationen sehr reiner Metalle angestellt. Ich gebe eine Zusammenstellung einiger von ihm erhaltener Ergebnisse:

Metallcombination	α	β	berechnet aus
Au—Hg	5,956	+ 0,01177	A^0-100^0 und A^0-216^0
Ag—Hg	5,4720	+ 0,01243	A^0-100^0 „ A^0-216^0
Cu—Hg	5,9903	+ 0,01265	A^0-100^0 „ A^0-216^0
Zn—Hg	5,629	+ 0,01723	A^0-100^0 „ A^0-215^0
Co—Hg	12,417	+ 0,02805	A^0-100^0 „ A^0-181^0
Fe—Cu	10,543	— 0,019 30	A^0-100^0 „ A^0-182^0
Ni—Cu	21,887	+ 0,01912	A^0-100^0 „ A^0-138^0
Pt—Cu	5,862	+ 0,01454	A^0-100^0 „ A^0-217^0
Pt—Cu	5,005	+ 0,01475	A^0-100^0 „ A^0-181^0
Pb—Cu	2,82	+ 0,00401	A^0-100^0 „ A^0-216^0
Sn—Cu	2,988	+ 0,00307	A^0-100^0 „ A^0-138^0
Mg—Cu	2,940	+ 0,00305	A^0-100^0 „ A^0-217^0
Al—Cu	3,316	+ 0,00314	A^0-100^0 „ A^0-216^0
Cd—Cu	0,201	+ 0,01294	A^0-100^0 „ A^0-138^0
Messing—Cu	2,680	+ 0,00143	A^0-100^0 „ A^0-181^0
Neusilber—Cu	16,120	+ 0,01782	A^0-100^0 „ A^0-216^0

Die Zahlen sind Mikrovolt, unter t_1 ist die niedrigere der beiden Temperaturen t_1, t_2 verstanden, die Kräfte sind positiv gerechnet, wenn der Strom an der heissen Löthstelle vom zweitgenannten Metall zum erstgenannten geht. Bei den Zahlen fällt immerhin auf, wie oft sie sich für verschiedene Combinationen gleichen, so für die von Cu mit Pb, Sn, Mg, Al, dann für Hg mit Au, Ag, Cu, Zn, wenigstens die für α. Wie gut die Formel sich der Erfahrung anpasst, soll aus folgender Zusammenstellung erhellen:

Cu—Hg				Ni—Cu			
t_1	t_2	A ber.	A beob.	t_1	t_2	A ber.	A beob.
0	179,85	1486,69	1490,01	0	216,6	5627,9	5528,6
0	137,65	1064,33	1064,5	0	181,5	4602,4	4583,6
0	56,4	376,7	347,9	0	198,15	5087,6	5059,6
56,43	99,58	343,67	344,8	0	57,66	1325,6	1371,9
0	15,2	92,24	92,38	0	15,2	337,1	326,0
19,7	99,6	599,25	593,9				
0	197,74	1679,31	1684,4				

[1]) Wiedem. Ann. 53, 874 ff. (1894).

Setzt man in der Formel von Avenarius

$$A_1 = \alpha t_1 + \beta t_1^2, \quad A_2 = + \alpha t_2 + \beta t_2^2,$$

so wird

$$A = A_1 - A_2,$$

und die A sind die elektromotorischen Kräfte an jeder der beiden Löthstellen immer von demselben Metall zu demselben Metall gerechnet. Die Avenarius'sche Formel setzt also für die Abhängigkeit zwischen der thermoelektrischen Contactkraft und der Temperatur statt einer linearen Function der einfacheren Thomson-Clausius'schen Theorie eine quadratische Function voraus, eben als zweite Annäherung, also

$$A_{ab} = \alpha' \vartheta + \beta' \vartheta^2.$$

Für jede der Kräfte können wir den Werth Null und ein Maximum haben, ersterer tritt ein für

$$\vartheta_0 = - \frac{\alpha'}{\beta'}, \text{ oder } t_0 = - \frac{\alpha}{\beta},$$

letzterer für

$$\vartheta_m = - \frac{\alpha'}{2\beta'}, \text{ oder } t_m = - \frac{\alpha}{2\beta},$$

so dass

$$\vartheta_0 = 2\vartheta_m$$

ist, die Temperatur für den Nullwerth liegt über der für das Maximum. Beide Werthe von ϑ sind an die Bedingung gebunden, dass α' und β' ungleiches Zeichen haben. In den angeführten Combinationen würde das für alle Paare zutreffen mit Ausnahme vielleicht des Paares Fe—Cu, es wäre für dieses letztere

$$\alpha' = 10{,}543 - 546 \times 0{,}01930 = + 0{,}006, \quad \beta' = - 0{,}01930,$$

also α' gar zu klein, um seines Zeichens sicher zu sein, dem freilich andere Versuche widersprechen. Für Ni | Cu hätten wir

$$t_0 = 1146^0\,\text{C.}, \quad t_m = 573^0\,\text{C.},$$

bei 573° C. würde die elektromotorische Kraft einer Löthstelle Ni | Cu ein Maximum erreichen, bei 1146° C. Null werden und ihr Zeichen wechseln. Verwickelter stellen sich die Verhältnisse, wenn man ein vollständiges Thermoelement betrachtet, durch die Concurrenz beider Löthstellen und weil die Kräfte einander entgegengerichtet sind. So könnte für jede Temperatur einer Löthstelle, etwa für ϑ_1, die ganze elektromotorische Kraft Null werden, wenn

$$\vartheta_2 = - \frac{\alpha'}{\beta'} - \vartheta_1$$

ist. Abermals müssen α' und β' verschiedene Zeichen haben und muss $\vartheta_1 < \frac{\alpha'}{\beta'}$ sein. Für alle Temperaturen ϑ_1 unterhalb $\frac{\alpha'}{\beta'}$ gäbe

es einen Nullpunkt. Die Auffindung der Maxima und Minima geschieht am besten durch Diagramme (thermoelektrische Diagramme).

Durch ihre ausserordentliche Genauigkeit sich auszeichnende Untersuchungen verdankt man der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt [1]). Auch diese führten zu dem Ergebniss, dass in den benutzten Metallcombinationen die Avenarius'sche Formel unter Umständen ausreichte. So ergab das Mittel aus den Untersuchungen an acht Thermoelementen aus Kupfer-Constantan für die elektromotorische Kraft in Mikrovolt:

$$A = 39{,}67\ (t_2 - t_1) + 0{,}0454\ (t_2^2 - t_1^2)$$
$$= (t_2 - t_1)\left(39{,}67 + 0{,}0908\ \frac{t_2 + t_1}{2}\right),$$

und es war

Temperaturen der Löthstellen		A	
t_1	t_2	beob.	ber.
16,54	20,22	+ 152,4	+ 152,0
20,34	16,70	— 150,7	— 150,5
20,39	12,15	— 339,4	— 339,0
12,20	16,62	+ 179.4	+ 181,2
17,92	35,82	+ 753,5	+ 754,1
0,00	17,96	+ 726,4	+ 727,0
0,00	36,47	+ 1505,0	+ 1506,9
36,91	0,00	— 1523,0	— 1525,9

Die Abweichungen zwischen den einzelnen Elementen betrugen im Höchstfalle nur 3 pro Mille der im Mittel erhaltenen Ergebnisse. Die Formel schliesst sich den Beobachtungen, wie man sieht, recht gut an; freilich ist das Temperaturintervall nicht bedeutend. Entsprechende Untersuchungen für ein Element aus Eisen-Constantan in dem erheblichen Temperaturintervall 0 bis 120° C. ergaben, dass die einfache Avenarius'sche Formel nicht mehr ganz ausreicht. Es wurde eine dreigliedrige Formel gewählt:

$$A = (t_2 - t_1)\left[52{,}22 + 0{,}0560\ \frac{t_2 + t_1}{2} - 0{,}000183\left(\frac{t_2 + t_1}{2}\right)^2\right].$$

Die Zahlen bedeuten wieder Mikrovolt. Es fand sich jedoch, dass auch eine zweigliedrige Formel zur Darstellung der Ergebnisse genügte, doch ist die allgemeine Form dieser (von Stansfield herrührenden) Formel nicht die Avenarius'sche, sondern gegeben durch

[1]) Jäger und Diesselhorst in Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3, 303 ff.

$$A = \frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta_2 + \vartheta_1}\,[\alpha' + \beta'\,(\vartheta_2 + \vartheta_1)] = (t_2 - t_1)\left(\frac{\alpha + \beta\,\frac{t_2 + t_1}{2}}{273 + \frac{t_2 + t_1}{2}}\right).$$

Für den obigen Fall wurde ermittelt

$$A = (t_2 - t_1)\,\frac{14316 + 65{,}6\,\frac{t_2 + t_1}{2}}{273 + \frac{t_2 + t_1}{2}} = (\vartheta_2 - \vartheta_1)\left(65{,}6 - \frac{3492{,}8}{\frac{\vartheta_2 + \vartheta_1}{2}}\right).$$

Die Abweichungen zwischen Rechnung und Beobachtung gingen bei fünf sicheren Beobachtungen hinsichtlich der ersten Formel nur bis zu etwa 0,4 pro Mille, hinsichtlich der zweiten bis zu 2,2 pro Mille der beobachteten Werthe und waren auch für verschiedene Elemente der gleichen Combination relativ gering. So weit die Beobachtungen reichten, stieg übrigens die elektromotorische Kraft mit wachsender Temperatur des ganzen Elementes stetig an, es war beispielsweise für je 1° C.

t_1	0	25	50	75	100	$t_2 - t_1 = 25°$ C.
t_2	25	50	75	100	125	
$\frac{A}{t_2 - t_1}$	52,93	54,07	55,05	55,75	56,23.	

Nach der zweiten Formel müsste A für die gleiche Temperaturdifferenz zwischen den beiden Löthstellen überhaupt ständig anwachsen bis zum Betrage 65,6 für $\frac{\vartheta_2 + \vartheta_1}{2} = \infty$, wenn wir die Bedeutung der Formel übertreiben wollen. Nach der ersten dagegen muss sich zuletzt das negative dritte Glied geltend machen, das Maximum würde schon ganz in der Nähe der Beobachtungsgrenze [$\frac{1}{2}(t_2 + t_1) = 112{,}5$], nämlich bei $\frac{1}{2}(t_2 + t_1) = 153$, etwa eintreten. Man sieht, zu wie verschiedenen Ergebnissen zwei den Beobachtungen an sich fast gleich gut entsprechende Formeln führen können. Sachlich werden, aus Gründen, die ich wohl nicht mehr auseinander zu setzen brauche, wahrscheinlich beide Formeln nicht zutreffen [1]). Aber wir kennen mit hinlänglicher Sicherheit noch keine sachliche Formel. Die Avenarius'sche hat noch den meisten Anspruch darauf, als solche sachliche Formel angesehen zu werden; sie reicht aber, wie eben diese Versuche der Reichsanstalt darthun, nimmt immer aus. Sie wird das erste Glied einer sachlichen Formel sein, die uns noch nicht enthüllt ist.

Andere Untersuchungen abermals in der genannten Reichsanstalt sprechen geradezu für eine sehr umfassende Anwendbarkeit der Ave-

[1]) Vielleicht wäre es sachlich besser gewesen, das dritte Glied in der Form $\gamma\,(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2)$ zu wählen.

narius'schen Formel. Sie sind von den Herren Holborn und Day[1]) ausgeführt und beziehen sich auf die thermoelektrischen Kräfte der Edelmetalle gegen Platin. Das benutzte Temperaturintervall ist ein ungemein weites.

Die Temperatur wurde mittelst eines Platin-Platin-Rhodiumelements bestimmt, das mit einem Luftthermometer zwischen 0° und 1000° C. verglichen war. Alle Bestimmungen geschahen gegen einen Draht aus reinem Platin in Intervallen von 50° zu 50° C., und während eine Löthstelle auf 0° C. erhalten blieb. Zur Darstellung wurde, wie bemerkt, die Avenarius'sche Formel benutzt, welche hier einfach als quadratische Gleichung geschrieben wurde. Es zeigte sich, dass sie bei manchen Combinationen über so weite Intervalle wie 0° bis 1000° gebraucht werden konnte, so bei Silber-Platin oder von 100° bis 1200° wie bei Iridium-Platin. Bei Palladium-Platin genügte die Formel zwischen 0° und 350°, sowie, jedoch mit anderen Constanten, zwischen 600° und 1200°. Im Intervall 350° bis 600° scheint die Formel zu versagen. Für Gold-Platin reichte die Formel zwischen 300° bis 1000°, versagte jedoch mit denselben Constanten unterhalb 300° gänzlich. Setzt man

$$A = -a + bt + ct^2$$

so waren in allen vier Combinationen Au|Pt, Ag|Pt, Rh|Pt, Ir|Pt die Coëfficienten gleich bezeichnet.

Indessen zeigten alle Combinationen einen Umkehrpunkt; eine Combination aus einer Legirung von 90 Pd mit 10 Pt gegen Pt scheint sogar zwei Umkehrpunkte zu besitzen, einen in der Nähe von + 500° C. und einen zweiten nicht weit unterhalb 0°.

Es wurden auch Messungen unter 0° ausgeführt, bei — 80° und — 185°. Ich gebe eine der Zusammenstellungen wieder. Die Zahlen sind in Mikrovolt ausgedrückt:

°C.	Au	Ag	Rh	Ir	90 Pt 10 Ru	90 Pt 10 Pd	10 Pt 90 Pd	Pd
950	+ 15 612	+ 17 484	+ 12 798	+ 11 688	+ 9814	+ 4068	+ 2566	+ 10 670
450	+ 5 314	+ 5 320	+ 4 422	+ 4 146	+ 4102	+ 1714	— 290	+ 3 296
— 80	— 315	— 302	— 312	— 320	— 388	— 87	+ 146	— 392
— 185	— 166	— 160	— 235	— 283	— 534	— 106	+ 240	— 774

In den tiefen Temperaturen sind die Kräfte im Allgemeinen sehr gering und scheinen von einer bestimmten Temperatur ab zu fallen.

Zur Erklärung der so geschilderten Abweichung von der einfachen Theorie hat Clausius die Annahme gemacht, dass auch in den ein-

[1]) Sitzungsberichte der Kgl. preuss. Akademie der Wissenschaften 1899, 20. Juli.

zelnen Zweigen einer Thermokette thermoelektrische Kräfte auftreten. Der Grund soll darin zu suchen sein, dass, da jeder solcher Zweig an dem einen Ende eine andere Temperatur hat als an dem anderen, also überhaupt in seinen verschiedenen Theilen verschieden temperirt ist, in ihm Structurverschiedenheiten auftreten, wie solche ja unter dem Einfluss von Temperaturverschiedenheiten bekannt genug sind, so dass verschieden temperirte Theile sich wie verschieden beschaffene Leiter gegen einander verhalten. Herr Budde[1]) hat diesen Gedanken weiter verfolgt und danach Clausius' Theorie vervollständigt.

Behält man die Formel unter 18) an sich bei und sucht die neue elektromotorische Kraft in dem Variiren der Grössen α längs der Leiter, so wird man für zwei benachbarte Theile eines der Leiter haben

$$29) \qquad dA = \vartheta\, d\alpha,$$

und α kann und wird eine Function von ϑ sein. Nunmehr wird die ganze thermoelektrische Kraft, indem die Grösse α für den einen Leiter mit α_1, für den zweiten mit α_2 bezeichnet wird, die Temperaturen der Löthstellen ϑ_2, ϑ_1 heissen, und die Werthe der α für diese Temperaturen durch die erhöhten Indices 2, 1 unterschieden werden:

$$30) \quad A = (\alpha_2^{(2)} - \alpha_1^{(2)})\,\vartheta_2 + (\alpha_1^{(1)} - \alpha_2^{(1)})\,\vartheta_1 + \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta\, d\alpha_1 + \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} \vartheta\, d\alpha_2.$$

Entsprechend für eine Kette aus beliebig vielen Leitern

$$31) \quad A = (\alpha_1^{(1)} - \alpha_\varkappa^{(1)})\,\vartheta_1 + (\alpha_2^{(2)} - \alpha_1^{(2)})\,\vartheta_2 + \cdots + (\alpha_\varkappa^{(\varkappa)} - \alpha_{\varkappa-1}^{(\varkappa)})\,\vartheta_\varkappa + \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \vartheta\, d\alpha_1 + \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_3} \vartheta\, d\alpha_2 + \cdots + \int_{\vartheta_{\varkappa-1}}^{\vartheta_\varkappa} \vartheta\, d\alpha_{\varkappa-1} + \int_{\vartheta_\varkappa}^{\vartheta_1} \vartheta\, d\alpha_\varkappa.$$

ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3, . . ., $\vartheta_\varkappa$ sind die Temperaturen an den Löthstellen $(\varkappa\,1)$, (12), (23), . . ., $(\varkappa - 1\,\varkappa)$.

Die erste Reihe enthält die Kräfte an den Löthstellen, die zweite die längs der einzelnen Leiter. Diese Gleichung ist übrigens auch schon in der W. Thomson'schen Theorie enthalten. Wenn nun die neuen elektromotorischen Kräfte ganz thermoelektrischen Kräften entsprechen, so muss auch in den homogenen Leitern eine Peltierwärme bestehen. Diese nennt man die Thomsonwärme.

Es folgt aus der obigen Gleichung eine merkwürdige Beziehung, die ebenfalls schon in Thomson's Theorie enthalten ist. Heben wir eine Temperatur, etwa ϑ_r, heraus, so sind die zugehörigen Glieder $(\alpha_r^{(r)} - \alpha_{r-1}^{(r)})\,\vartheta_r + \int_{\vartheta_{r-1}}^{\vartheta_r} \vartheta\, d\alpha_{r-1} + \int_{\vartheta_r}^{\vartheta_{r+1}} \vartheta\, d\alpha_r$. Differenziren wir nach ϑ_r so ergiebt sich hiernach

[1]) Pogg. Ann. **153**, 343 ff. (1874); Wiedem. Ann. **61**, 277 ff. (1884).

$$\frac{\partial A}{\partial \vartheta_r} = \left(\alpha_r^{(r)} - \alpha_{r-1}^{(r)}\right) + \left(\frac{\partial \alpha_r^{(r)}}{\partial \vartheta_r} - \frac{\partial \alpha_{r-1}^{(r)}}{\partial \vartheta_r}\right)\vartheta_r$$

$$+ \vartheta_r \frac{\partial \alpha_{r-1}^{(r)}}{\partial \vartheta_r} - \vartheta_r \frac{\partial \alpha_r^{(r)}}{\partial \vartheta_r}.$$

Die vier letzten Glieder heben sich auf, es bleibt hiernach

32) $$\frac{\partial A}{\partial \vartheta_r} = \alpha_r^{(r)} - \alpha_{r-1}^{(r)}$$

und

33) $$\vartheta_r \frac{\partial A}{\partial \vartheta_r} = \vartheta_r \left(\alpha_r^{(r)} - \alpha_{r-1}^{(r)}\right).$$

Die rechts stehende Grösse ist aber die Contactpotentialdifferenz an der Löthstelle $(r - 1\,r)$, behalten wir für sie die bisherige Bezeichnung $A_{r-1\,r}$ bei, so wird also auch

34) $$A_{r-1\,r} = \vartheta_r \frac{\partial A}{\partial \vartheta_r}.$$

Hiernach sind die Peltierwärmen $\overline{\Pi}$ an den Löthstellen (positiv als entwickelt, negativ als verbraucht)

35_1) $$\overline{\Pi}_{r-1\,r} = -\frac{i}{J} A_{r-1\,r} = -\frac{i}{J} \vartheta_r \frac{\partial A}{\partial \vartheta_r}$$

oder zufolge Gleichung 2)

35_2) $$\overline{\Pi}_{r-1\,r} = \frac{i}{J} E_{r-1\,r} = \frac{i}{J} \vartheta_r \frac{\partial E}{\partial \vartheta_r}$$

und die Peltierwärmen entlang einem Leiter, nämlich die Thomsonwärmen

36) $$\overline{T}_r = -\frac{i}{J} \int_{\vartheta_r}^{\vartheta_{r+1}} \vartheta \, d\alpha_r = \frac{i}{J} \int_{\vartheta_{r+1}}^{\vartheta_r} \vartheta \, d\alpha_r.$$

Die Summe aller Peltier- und Thomsonwärmen muss absolut gleich sein der im Stromkreis insgesammt entwickelten Joulewärme, wenn der Strom sich lediglich in seinem Kreise verzehrt. Die ganze Entwickelung des Thermostromes ist wieder mit einem Wärmeverlust verbunden.

Für die Abhängigkeit der α von der Temperatur setzt man in der Regel Potenzreihen an.

Ich führe erst einige Zahlenangaben für die Peltierwärme und Thomsonwärme an. Aus 35_1) folgt allgemein, abgesehen vom Zeichen

$$\frac{A}{\overline{\Pi}} = \frac{J}{i}$$

bei gleicher Stromstärke soll also die thermoelektrische Kraft der Contactstellen zu der Peltierwärme für alle Substanzen in dem nämlichen Verhältniss stehen. Bis zu einem gewissen Grade scheint das zuzutreffen, wie folgende Zusammenstellung nach Edlund und Sundell zeigt [1]). Das eine Metall war stets Kupfer, auf die Einheiten kommt es nicht an. Die Temperaturen der Löthstellen und die Differenzen waren selbstverständlich immer die nämlichen.

Reihe von Edlund				Reihe von Sundell			
Kupfer gegen	Elektromotorische Kraft A	Peltierwärme Π	$\frac{A}{\Pi}$	Kupfer gegen	Elektromotorische Kraft A	Peltierwärme Π	$\frac{A}{\Pi}$
Eisen . . .	+ 146,18	+ 130,99	1,12	12 Bi + 1 Sn	+ 270,69	+ 254,74	1,10
Cadmium .	9,79	6,88	1,42	8 Bi + 1 Sn	236,39	234,18	1,09
Zink . . .	+ 0,76	+ 0,34	2,24	4 Bi + 1 Sn	145,75	137,49	1,06
Silber . .	— 1,89	— 1,29	1,47	Eisen . . .	86,12	82,36	1,05
Gold . . .	23,92	14,76	1,62	2 Bi + 1 Sn	+ 51,59	+ 49,76	1,04
Blei . . .	27,27	22,20	1,23	Neusilber. .	— 103,12	— 98,08	1,05
Zinn . . .	38,84	24,71	1,57	32 Bi + 1 Sb	295,24	295,01	1,00
Aluminium	42,15	30,77	1,37	Wismuth . .	460,06	417,14	1,10
Platin . .	58,41	45,03	1,30	32 Bi + 3 Sb	— 680,94	— 533,98	1,25
Palladium	115,04	96,23	1,20				
Wismuth .	— 835,10	— 783,10	1,07				

Die Zahlen in den Spalten unter $\frac{A}{\Pi}$ sind im Durchschnitt nicht sehr von einander verschieden, doch kommen freilich erhebliche Abweichungen vor.

Die Gleichung 35) zeigt, dass $\Pi = 0$ ist, wenn A ein Maximum erreicht hat; man nennt die zugehörige Temperatur der heissen Löthstelle die neutrale. Herr Budde hat die Folgerung geprüft und bestätigt gefunden, wie aus seinen Versuchen überhaupt die Richtigkeit der Formel 35) sich ergeben soll. In einem Versuche fand er, dass der beobachtete Werth der Π von dem aus dieser Formel zu berechnenden nur um 8 Proc. abwich. Ich führe hier die sehr genauen Ermittelungen des Herrn Jahn [2]) in folgender Zusammenstellung an. Die Peltierwärmen sind gemessen bei 0^0, die Kräfte pro 1^0 zwischen den Temperaturen -21^0 und $+20^0$.

[1]) Aus Winkelmann, Handbuch der Physik, Bd. III, 1, S. 394, entnommen, die Spalten für A und Π in der Reihe von Sundell sind dort vertauscht, wie sich aus der Originalabhandlung ergiebt (Pogg. Annalen 149, 166).

[2]) Wiedem. Ann. 34, 755 (1888).

Element	Thermoelektromotorische Kraft für $1^\circ = \frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ in Mikrovolts	Peltierwärme für 1 Ampère in g-Calorien	
		berechnet	beobachtet
Cu—Ag	— 2,12	— 0,495	— 0,413
Cu—Fe	— 11,28	— 2,64	— 3,163
Cu—Pt	+ 1,40	+ 0,327	+ 0,320
Cu—Zn	— 1,51	— 0,353	— 0,585
Cu—Cd	— 2,64	— 0,617	— 0,616
Cu—Ni	+ 20,03	+ 4,68	+ 4,362

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung ist eigentlich eine gute, doch ist freilich nicht ausser Acht zu lassen, dass die Formel in einem doch verhältnissmässig geringen Temperaturintervall Anwendung gefunden hat.

Ich schliesse gleich die Versuche des nämlichen Autors an über die Peltierwärme an der Grenze zwischen Metallen und Elektrolyten. Die Formeln sollen für Elektrolyte die nämlichen sein wie für Metalle. Es findet sich aber

Element	Peltierwärme	
	beobachtet	berechnet
Cu—$CuSO_4$—Cu	— 1,4 Cal.	— 9,42 Cal.
Zn—$ZnSO_4$—Zn	— 2,14	— 9,37
Cd—$CdSO_4$—Cd	+ 4,29	— 8,22
Ag—$AgNO_3$—Ag	+ 7,53	+ 2,27

Da das jeweilige Metall Anode und Kathode im Elektrolyt bildete, beziehen sich die Zahlen mit ihren Vorzeichen auf eine der Elektroden, in diesem Falle auf die an der Kathode entwickelte Wärme, die an der Anode ist ihr fast genau entgegengesetzt gleich gefunden worden. Die beobachteten Zahlen stimmen mit den berechneten so gut wie gar nicht. Herr Jahn schreibt dieses der mit Wärmevorgängen verbundenen Auflösung bezw. Niederschlagung von Metall an den Elektroden zu. Man beobachte in Elektrolyten überhaupt nicht die reinen Peltiereffecte, sondern in Verbindung mit Auflösungs- und Niederschlagswärmen an den Elektroden.

Ueber die Thomsonwärme liegen einige Angaben von Le Roux vor. Sie stellen, positiv bezeichnet, Temperaturzunahme dar, wenn der Strom von warmen Stellen des betreffenden Metalls zu kalten fliesst, negativ bezeichnet geben sie Temperaturabnahme an. Es war

Metall	Thomson-wärme	Metall	Thomson-wärme
Wismuth I	+ 73	Blei	+ 0,0
Wismuth II	— 31	Messing	+ 0,3
Neusilber	— 25	Silber	+ 6
Platin	— 18	Kupfer	+ 2
Aluminium	— 0,1	Aluminiumbronze . . .	+ 6
Zinn	— 0,1	Zink	+ 11
Cadmium	+ 31	Antimon I	+ 64
Eisen	— 31	Antimon II	— 24

Mehr, als dass ein Thomsoneffect vorhanden ist, wird man aus solchen Zahlen nicht schliessen können; die Zahlen selbst hängen offenbar zu sehr von der Herkunft des Metalls ab. Blei jedoch scheint in der That keinen Thomsoneffect zu zeigen.

Setzt man allgemein

$$37) \qquad J\sigma = \vartheta \frac{\partial \alpha}{\partial \vartheta},$$

so giebt die Gleichung 31) auch

$$38) \qquad \frac{i}{J} A = -\overline{\Pi}_{x1} - \overline{\Pi}_{12} - \overline{\Pi}_{23} - \cdots - \overline{\Pi}_{x-1\,x} - i\int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} \sigma_1 \, d\vartheta - i\int_{\vartheta_3}^{\vartheta_2} \sigma_2 \, d\vartheta - \cdots - i\int_{\vartheta_x}^{\vartheta_{x-1}} \sigma_{x-1} \, d\vartheta - i\int_{\vartheta_x}^{\vartheta_x} \sigma_x \, d\vartheta.$$

In dieser Form ist die erste Hauptgleichung von W. Thomson[1]) gegeben. Die Grössen σ nennt er aus Analogie die specifische Wärme der Elektricität in den verschiedenen Metallen.

Ist diese Gleichung der Ausdruck des ersten Hauptsatzes, so liefert der zweite Hauptsatz die Beziehung

$$39) \qquad 0 = \frac{\overline{\Pi}_{x1}}{\vartheta_1} + \frac{\overline{\Pi}_{12}}{\vartheta_2} + \frac{\overline{\Pi}_{23}}{\vartheta_3} + \cdots + \frac{\overline{\Pi}_{x-1\,x}}{\vartheta_x} + i\int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} \frac{\sigma_1}{\vartheta} d\vartheta + i\int_{\vartheta_3}^{\vartheta_2} \frac{\sigma_2}{\vartheta} d\vartheta + \cdots + i\int_{\vartheta_x}^{\vartheta_{x-1}} \frac{\sigma_{x-1}}{\vartheta} d\vartheta + i\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_x} \frac{\sigma_x}{\vartheta} d\vartheta.$$

Aus letzterer folgt dann durch Differentiation nach einem der ϑ, etwa ϑ_r

$$\frac{1}{\vartheta_r} \frac{\partial \overline{\Pi}_{r-1\,r}}{\partial \vartheta_r} - \overline{\Pi}_{r-1\,r} \frac{1}{\vartheta_r^2} + i \frac{\sigma_r^{(r)}}{\vartheta_r} - i \frac{\sigma_{r-1}^{(r)}}{\vartheta_r} = 0$$

oder

[1]) Mathem. and Physic. Papers, vol. I, p. 246 ff. Doch haben die Grössen Π bei Thomson das entgegengesetzte Zeichen, indem für sie absorbirte Wärmen als positiv bezeichnet sind, während bei ihm die Thomsonwärmen entwickelt positiv sein würden.

$$40) \qquad \vartheta_r \frac{\partial \overline{\Pi}_{r-1\,r}}{\partial \vartheta_r} - \overline{\Pi}_{r-1\,r} + i\vartheta_r \left(\sigma_r^{(r)} - \sigma_{r-1}^{(r)}\right) = 0,$$

eine Gleichung, die die Verallgemeinerung der Gleichung 15) bildet und in diese übergeht, wenn die σ gleich Null angesetzt werden. Die Gleichung 38) ergiebt durch Differentiation

$$41) \qquad -\frac{\partial \overline{\Pi}_{r-1\,r}}{\partial \vartheta_r} + i\left(\sigma_{r-1}^{(r)} - \sigma_r^{(r)}\right) = \frac{i}{J}\frac{\partial A}{\partial \vartheta_i}.$$

Zusammen mit Gleichung 40) führt diese Formel zu der Beziehung

$$\overline{\Pi}_{r-1\,r} = -\frac{i}{J}\vartheta_r \frac{\partial A}{\partial \vartheta_r}.$$

Das ist die Gleichung 35_1). Ausserdem ist

$$42) \qquad \overline{T}_r = i\int_{\vartheta_{r+1}}^{\vartheta_r} \sigma_r \, d\vartheta,$$

was nach Gleichung 37) der Gleichung 36) entspricht.

Alle diese Beziehungen sind von W. Thomson abgeleitet, so dass seine Theorie die Ergebnisse der Clausius-Budde'schen schon vollständig enthält.

Es ist nun dieser Theorie von Thomson und von Clausius-Budde, soweit sie sich auf den Thomsoneffect bezieht, entgegengehalten worden, dass die Erfahrung einen solchen Effect auch in solchen Fällen nachweise, wo von durch Temperaturunterschiede bedingten Structurverschiedenheiten, nach dem Beispiel der etwa zwischen gehärtetem Stahl und weichem, nicht die Rede sein kann, wie bei flüssigen Metallen. Bei ihnen sollte man Proportionalität der elektromotorischen Kraft und der Temperatur erwarten. Wie wenig diese Erwartung erfüllt wird, zeigt das von Herrn Haga[1]) besonders studirte Beispiel der Combination Blei—Quecksilber. Da Blei, wie schon hervorgehoben, so gut wie gar keinen Thomsoneffect aufweist, kann die Abweichung nur vom Quecksilber herrühren. Folgende Zahlen verbildlichen sie. Mit Π sind dabei absorbirte Wärme bezeichnet.

ϑ	A Mikrovolt	$\frac{dA}{d\vartheta}$	Π g-Calorien
293°	0	3,4	46,2
373	340	4,8	83,0
473	920	7,0	153,7
573	1710	9,2	244,6
673	2640	10,2	318,5
773	3750	12,5	448,5
853	4940	19,0	751,9

[1]) Wiedem. Ann. 28, 179 ff. (1886).

Eine der Löthstellen befand sich immer auf der Temperatur 20° C. Die Zahlen der dritten Spalte thun hinlänglich dar, dass von einer Proportionalität der Grösse A mit der Temperatur keine Rede sein kann; die A wachsen sogar rascher als das Quadrat der Temperatur. Die Π sind die Peltierwärmen bei den betreffenden Temperaturen ϑ für eine Strommenge, welche 2 g Wasserstoff entwickelt (elektrochemische Elektricitätseinheit).

Ein weiterer Beweis, dass auch in diesem Falle ein Thomsoneffect vorhanden sein muss, liegt im Folgenden. Bildet man nach den obigen Angaben den Unterschied der Wärmemengen, welche an der einen Contactstelle aufgenommen und an der anderen abgegeben werden, so sollte er der elektrischen Arbeit, aus der elektromotorischen Differenz an den Contactstellen berechnet, gleich sein, wenn eben kein Thomsoneffect vorhanden ist. Folgende Zusammenstellung zeigt, dass das nicht zutrifft. Π_{12} bedeutet die an der warmen Löthstelle aufgenommene, Π_{21} die an der kalten abgegebene Wärmemenge, E die elektrische Arbeit in Calorien. Die Zahlen für $\Pi_{12}-\Pi_{21}$ in der dritten Spalte sind die Unterschiede der Zahlen für Π in der letzten Spalte der voraufgehenden Zusammenstellung gegen die erste Zahl daselbst.

$\vartheta_{12}-273$	$\vartheta_{21}-273$	$\Pi_{12}-\Pi_{21}$	E	$\Pi_{12}-\Pi_{21}-E$
20° C	100° C	36,8	15,8	21,0
„	200	107,5	42,7	64,8
„	300	198,4	79,4	119,0
„	400	272,3	128,5	149,8
„	500	402,1	174,0	228,1
„	580	705,7	229,2	476,5

Es findet sich also kaum die Hälfte der Wärme in der Arbeit wieder, woraus auf einen bedeutenden negativen Thomsoneffect im Quecksilber zu schliessen ist, der auch von Herrn Haga unmittelbar nachgewiesen wurde. Aehnlich wie Quecksilber sollen sich auch andere Metalle im flüssigen Zustande verhalten.

Noch bedeutungsvoller ist, dass flüssige Metalle als solche überhaupt keine Thermoströme aufweisen, selbst wenn sie Thomsoneffect zeigen. Dieses ist für Quecksilber unzweideutig nachgewiesen, ebenso für das Amalgam 3 Hg + Pb + Bi. Also steht der Thomsoneffect physikalisch mit dem Thermostrom (mit dem Peltiereffect) nicht in Beziehung [1]). Er tritt neben und mit ihm auf.

[1]) Dem freilich scheinen Versuche des Herrn Hoorweg an Neusilber und Eisen zu widersprechen, welche nicht allein die Thomsonwärme nachweisen, sondern auch die Umkehrung, den Thermostrom, bei ungleicher Erwärmung [Wiedem. Ann. 9, 552 ff. (1880)]. Es ist auf diesem Gebiete wegen der grossen Schwierigkeit der Deutung der Versuchsergebnisse noch allzuviel ungewiss.

Unter diesen Umständen hat Herr Planck[1]) geglaubt, von der Annahme elektromotorischer Kräfte in homogenen Leitern allein aus Temperaturunterschieden ganz absehen zu sollen. Dagegen führt er ausser der elektrostatischen Energie und der Wärmeenergie (Peltierwärme), welche an den Contactstellen ihren Ursprung haben, noch ein die elektromoleculare, die an den Contactstellen und überall in jedem Leiter sich findet und von der Temperatur beeinflusst sein kann. Der Strom soll nur durch das elektrostatische Potentialgefälle getrieben werden; die elektromoleculare Energie trägt nichts zu seiner Ingangsetzung bei, weshalb in einem homogenen Schliessungskreise durch Temperaturdifferenzen keine Ströme sollen hervorgebracht werden können. Die Energieverhältnisse aber sind abhängig von allen drei Energieen. Ist die an einer Contactstelle ab verwendete elektrostatische Energie A_{ab}, die daselbst verwendete Wärme Π'_{ab} und die verwendete elektromoleculare Energie $U_b - U_a$, alles auf Stromeinheit bezogen, so haben wir hiernach an dieser Contactstelle nach dem ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmelehre

43) $$i(A_{ab} + U_b - U_a) + iJ\Pi'_{ab} = 0.$$

Nach der Planck'schen Theorie soll also Gleichheit zwischen der thermoelektrischen Kraft und dem Peltiereffect nicht bestehen. Es unterscheiden sich die beiden Grössen vielmehr noch durch den Energieunterschied $U_b - U_a$. Das ist eine sehr wesentliche Differenz gegen die Clausius'sche und gegen andere Theorieen. Ferner ist an jeder Stelle des Stromes, wenn s dessen Richtung bezeichnet,

44) $$i\,W_a = -\frac{\partial \varphi}{\partial s},$$

woselbst φ das elektrostatische Potential bedeutet, und weiter für den ganzen Strom

45) $$i\,W = \Sigma A_{ab}.$$

In den beiden letzten Sätzen spricht sich schon aus, dass stromtreibend nur die bezeichneten elektrischen Kräfte sein sollen. Was aber die Energie innerhalb eines der Leiter anbetrifft, so ergiebt sie sich aus den Arbeiten des Stromes daselbst; die aus der treibenden elektrischen Kraft ist $-i\frac{\partial \varphi}{\partial s}ds$. Die aus der elektromolecularen Wirkung entsprechend $-i\frac{\partial U_a}{\partial s}ds$ im Leiter a und $-i\frac{\partial U_b}{\partial s}ds$ im Leiter b. Zufolge 44) wird also die gesammte entwickelte Wärme in einer Strecke ds des Leiters a

46) $$\frac{1}{J}\left(i^2 W_a - i\frac{\partial U_a}{\partial s}\right)ds = \frac{1}{J}\left(i^2 W_a - i\frac{\partial U_a}{\partial \vartheta}\frac{d\vartheta}{\partial s}\right)ds.$$

[1]) Wiedem. Ann. 36, 624 ff. (1889).

Der erste Theil giebt die Joule'sche Wärme, der zweite die Thomson'sche, ohne dass es einer Mitwirkung der elektromolecularen Kraft beim Treiben des Stromes bedarf. Insgesammt ist die Thomson'sche Wärme im Leiter a, positiv als entwickelte gerechnet,

$$47) \qquad \overline{T} = -\frac{i}{J}\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{\partial U_a}{\partial \vartheta}\, d\vartheta.$$

Nunmehr giebt der zweite Hauptsatz die Bedingung

$$i\,\frac{\Pi'_{ab}}{\vartheta_1} + i\,\frac{\Pi'_{ba}}{\vartheta_2} + \frac{1}{J}\int_a \left(i^2 W_a - i\,\frac{\partial U_a}{\partial \vartheta}\,\frac{d\vartheta}{ds}\right)\frac{ds}{\vartheta} + \frac{1}{J}\int_b \left(i^2 W_b - i\,\frac{\partial U_b}{\partial \vartheta}\,\frac{d\vartheta}{ds}\right)\frac{ds}{\vartheta} \geqq 0,$$

und allgemein

$$48) \qquad \Sigma\, i\,\frac{\Pi'_{ab}}{\vartheta_{ab}} + \frac{1}{J}\,\Sigma\int \left(i^2 W_a - i\,\frac{\partial U_a}{\partial \vartheta}\,\frac{d\vartheta}{ds}\right)\frac{ds}{\vartheta} \geqq 0.$$

Die erste Summe auf alle Löthstellen, die zweite auf alle Leiter bezogen. Darin ist $i^2 W_a$ eine nicht umkehrbare Wärme, also unter allen Umständen grösser als Null. Die anderen Wärmen aber sollen umkehrbar sein. Die Ungleichung 48) mit dem Zeichen $>$ ist also sicher erfüllt, wenn die Summe dieser anderen Wärmen ebenfalls positiv ist. Indessen werden von allen Forschern die umkehrbaren Glieder von den nicht umkehrbaren geschieden, Herr Planck zertheilt also die Beziehung 48) in zwei Beziehungen und setzt

$$49) \qquad \Sigma\int i^2 W_a \frac{ds}{\vartheta} > 0,$$

$$50) \qquad \Sigma\,\frac{\Pi'_{ab}}{\vartheta} - \frac{1}{J}\,\Sigma\int \frac{\partial U_a}{\partial \vartheta\,\partial \vartheta}\,\frac{d\vartheta}{ds}\,ds = 0.$$

Inwieweit ein solches Verfahren berechtigt ist, hat Boltzmann[1] untersucht. Planck giebt eine gewisse Begründung dafür in folgender Weise. Die Stromintensität ist willkürlich, wir können zum Thermostrom noch einen beliebigen anderen gesellen, ohne dass die Beziehung 48) entfällt. Nehmen wir den anderen Strom so, dass er den Thermostrom fast compensirt, so wird i sehr klein, also i^2 klein von der zweiten Ordnung, und das Glied i^2 kann fortgelassen werden. Ob man so schliessen darf, ist mir sehr zweifelhaft, denn es handelt sich um eine endliche Beziehung in Bezug auf i, nicht um eine, die mit i erst erwächst. Höchstens könnte also auf diese Weise die Gleichung 50) für geringe Stromstärken erschlossen werden. Indessen trifft das alle

[1] Wien. Ber. 96, Abth. II, 1258 (1887).

bisherigen Theorien, in allen wird der umkehrbare Vorgang so behandelt, als wäre er vom nicht umkehrbaren unabhängig. Die Planck'sche Theorie bietet eine besondere Schwierigkeit deshalb, weil die „elektromoleculare Wirkung" ihrem Wesen nach vom „elektrischen Widerstand", der ja auch auf einer Wirkung zwischen Elektricität und Substanz beruhen soll, schwer zu trennen ist. Das betrifft aber die Grundlage der Planck'schen Theorie überhaupt; es ist nicht recht erfindlich, wie zwischen denselben Agentien Wirkungen vorhanden sein sollen, die umkehrbar sind und zugleich solche, die man nicht umkehren kann, wenn doch alles nur auf Kraftwirkung hinauskommt. Setzt man

51) $$\frac{1}{J}\frac{\partial U_a}{\partial \vartheta} = -\vartheta \frac{\partial \frac{\Pi'_a}{\vartheta}}{\partial \vartheta},$$

so geht die Gleichung 50) über in

52) $$\frac{\Pi'_{x1}}{\vartheta_x} + \frac{\Pi'_{12}}{\vartheta_1} + \cdots + \frac{\Pi'_{x-1\,x}}{\vartheta_{x-1}}$$
$$+ \frac{\Pi_1'^{(1)}}{\vartheta_1} - \frac{\Pi_1'^{(x)}}{\vartheta_x} + \frac{\Pi_2'^{(2)}}{\vartheta_2} - \frac{\Pi_2'^{(1)}}{\vartheta_1} + \cdots + \frac{\Pi_x'^{(x)}}{\vartheta_x} - \frac{\Pi_x'^{(x-1)}}{\vartheta_{x-1}} = 0.$$

$\vartheta_x, \vartheta_1, \vartheta_2, \ldots, \vartheta_{x-1}$ sind die Temperaturen an den Löthstellen $x1, 12, 23, \ldots, x-1\,x$, die Π' beziehen sich auf die Temperaturen, die im Nenner verzeichnet stehen.

Es wird nun angenommen, dass die Gleichung 52) nicht bloss für den ganzen Stromkreis gültig ist, sondern überhaupt für jedes Stück, das noch als Stromleiter anzusehen ist, also auch für ein unendlich kleines Stück zu beiden Seiten einer Contactstelle. Alsdann muss allgemein sein

$$\frac{\Pi'_{r-1\,r}}{\vartheta_{r-1}} + \frac{\Pi_{r-1}'^{(r-1)}}{\vartheta_{r-1}} - \frac{\Pi_r'^{(r-1)}}{\vartheta_{r-1}} = 0$$

oder

53) $$\Pi'_{ab} = \Pi'_b - \Pi'_a,$$

und mit Rücksicht auf Gleichung 43)

54) $$A_{ab} = U_a + J\Pi'_a - U_b - J\Pi'_b = U_a - U_b - J\Pi'_{ab},$$

oder, indem

55) $$U_a + J\Pi'_a = -A_a, \quad U_b + J\Pi'_b = -A_b$$

gesetzt wird,

56) $$A_{ab} = A_b - A_a,$$

worin sich das Spannungsgesetz ausspricht, da A_b nur von der Beschaffenheit des Leiters b, A_a nur von derjenigen des Leiters a abhängt. A_b, A_a sind die früher mit V^b_{ab}, V^a_{ab} bezeichneten Potentiale. Die Gleichung 56) entspricht also einer der Gleichungen unter 1). In Verbindung mit 45) folgt weiter

57) $$\Sigma A_{ab} = \Sigma (A_b - A_a),$$

was die Gleichung 20) ist. Ferner ist zu Folge 55) und 51)

58) $$A_a = \vartheta \int \frac{d U_a}{\vartheta} - U_a,$$

also

59_1) $$\frac{\partial A_a}{\partial \vartheta} = \int \frac{d U_a}{\vartheta} + \vartheta \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial U_a}{\partial \vartheta} - \frac{\partial U_a}{\partial \vartheta} = \int \frac{d U_a}{\vartheta},$$

und daraus folgt wegen 58)

59_2) $$\vartheta \frac{\partial A_a}{\partial \vartheta} = A_a + U_a,$$

und wegen 55)

60) $$J \Pi'_a = - \vartheta \frac{\partial A_a}{\partial \vartheta},$$

und weiter wegen 53) und 56)

61) $$J \Pi'_{ab} = \vartheta \frac{\partial A_{ab}}{\partial \vartheta}.$$

Das ist, weil allgemein $i \Pi' = - \overline{\Pi}$ ist, die wichtige Gleichung unter 35).

Die Planck'sche Theorie führt also zu allen Beziehungen der Thomson-Clausius'schen und ist frei von der Voraussagung, dass in homogenen Leitern allein durch Temperaturunterschiede Ströme entstehen sollen, d. h., dass der Thomson-Effect im Wesentlichen nichts anderes ist als Peltier-Effect. Das ist der Grund, warum sie ebenso eingehend dargelegt ist wie die altberühmte Thomson-Clausius'sche, denn die mitgetheilten Erfahrungen scheinen in der That gegen Thermoströme in rein homogenen Leitern zu sprechen.

An diese Theorie schliesst Herr Planck eine Auseinandersetzung, die ihrer Bedeutung und Wichtigkeit wegen mitgetheilt werden muss, und die in Beziehung mit dem S. 229 Gesagten steht.

Wird die Anwendbarkeit des Entropieprincips auch für Erscheinungen zugestanden, bei denen sich auch elektrische Vorgänge abspielen, so ist damit ausgesprochen, dass solchen elektrischen Vorgängen ebenfalls Entropie zukommt, und zwar in demselben Sinne wie den sonstigen thermodynamischen und mechanischen Vorgängen. Es sei nun ein geladener und thermisch und elektrisch isolirter Leiter vorhanden, der sich in einem elektrischen Felde so langsam bewegt, dass in jedem Moment zwischen den elektrischen und mechanischen Kräften Gleichgewicht besteht. Da der Vorgang adiabatisch sein soll, bleibt die Wärmeentropie ungeändert, also muss auch die elektrische Entropie constant bleiben. Nun kann aber während der Bewegung das Potential des Leiters beliebig variiren Daraus ist zu schließen, dass die elektrische Entropie eines isolirten Leiters nicht von dem Ladungspotential, sondern nur von der Ladung und der Temperatur abhängen kann.

Bringen wir nun zwei Leiter mit einander in Berührung und lassen sie sich beide beliebig bewegen, so kann Elektricität durch die Berührungsfläche aus dem einen Leiter in den anderen fliessen. Es tritt dann die Peltier-Wärme auf, und wenn die hindurchgehende Elektricitätsmenge e beträgt, ist die Aenderung der Wärmeentropie $\frac{e\Pi'_{ab}}{\vartheta}$. Da nun der Vorgang ein reversibler ist, muss die elektrische Entropie um den gleichen Betrag abnehmen, ihre Aenderung ist also $-\frac{e\Pi'_{ab}}{\vartheta}$. Es hat aber einer der beiden Leiter einen Gewinn an Entropie, der andere einen Verlust, und da die beiden Leiter ihre Rollen vertauschen können, so ergiebt sich, dass Π'_{ab} sich muss darstellen lassen durch eine Differenz $\Pi'_b - \Pi'_a$ zweier Grössen, deren jede nur von der Beschaffenheit eines der Leiter abhängt. Hieraus wieder folgt, dass die Entropie eines Leiters überhaupt sich als Summe von der Form

$$62) \qquad S_e = -\Sigma \frac{\Pi'_a}{\vartheta} e$$

ergiebt. Die Grösse $-\frac{\Pi'_a}{\vartheta}$ nennt Herr Planck die elektrische Valenz des einen Leiters, diese ist abhängig von der Beschaffenheit und der Temperatur des betreffenden Leiters, nicht von seiner Ladung. Die Elektricität strebt von Leitern kleinerer Valenz zu solchen grösserer. Elektrische Energie ist vollständig in mechanische verwandelbar, wenn alle in Frage kommenden Leiter gleiche Valenz haben, weil Σe unter allen Umständen Null ist. Befindet sich aber eine Elektricität auf höherer Valenz als die andere, so geht das nicht ohne Compensation. Da letzteres für die aus dem Contact zweier Metalle herrührenden Elektricitäten stattfindet, muss man schliessen, dass eine der Elektricitäten dabei höhere Valenz hat als die andere. Betrachtungen ähnlicher Art hat schon Herr Braun [1]) angestellt.

Die Planck'sche Theorie der elektrischen Entropie erinnert an die schon erwähnte, von Herrn Duhem aufgestellte (S. 229). Auch Herr Duhem setzt die elektrische Entropie als lineare Function der Ladungen an. Wir wollen zusehen, ob die Factoren, die diese Theorie ergiebt, mit den von Herrn Planck ermittelten übereinstimmen. Duhem's [2]) Theorie der Thermoelektricität besteht in Folgendem. Bezeichnen U_0 und S_0 die innere Energie und die Entropie eines Systems in ladungslosem Zustande, U und S im Zustande der Ladung, bedeutet endlich E_e die elektrostatische Energie des Systems, so soll also sein

$$63) \qquad U = E_e + U_0 + \eta'_1 e_1 + \eta'_2 e_2 + \cdots + \eta'_\varkappa e_\varkappa,$$

$$64) \qquad S = S_0 + \eta_1 e_1 + \eta_2 e_2 + \cdots + \eta_\varkappa e_\varkappa.$$

[1]) Wiedem. Ann. 5, 190 (1878). — [2]) Ich folge der Darstellung von Poincaré in seinem Werke über Thermodynamik.

Die η', η sind von den Ladungen unabhängig, können im Uebrigen von der Beschaffenheit der Leiter und von den Temperaturen abhängen.

Wir nehmen zwei mit einander in Berührung befindliche Leiter, es gehe Elektricität de vom Leiter 1 zum Leiter 2, sonst geschehe an den Leitern nichts, so ist, da e_2 anwächst um de, und e_1 abnimmt um de

$$65) \qquad dS = (\eta_2 - \eta_1)\,de, \quad dU = dE_e + (\eta_2' - \eta_1')\,de.$$

Bezeichnet dQ die während des Vorganges an der Contactstelle zugeführte Wärmemenge, so ist, da äussere Arbeiten nicht in Frage kommen und wir nur die umkehrbaren Aenderungen betrachten,

$$66) \qquad dU = J\,dQ = J\vartheta\,dS = J\vartheta\,(\eta_2 - \eta_1)\,de.$$

Deutet man die Grösse $\vartheta\,(\eta_2 - \eta_1)$ als die Peltier'sche Wärme, so ergiebt sich schon hieraus, dass, bis auf das Zeichen, die Planck'sche Darstellung der elektrischen Entropie mit der Duhem'schen übereinkommt. Wir haben aber weiter

$$67) \qquad dE_e + (\eta_2' - \eta_1')\,de = J\vartheta\,(\eta_2 - \eta_1)\,de.$$

Es seien V_2 und V_1 die Potentiale der Leiter an der Contactstelle, so wird

$$68) \qquad dE_e = (V_1 - V_2)\,de.$$

Also haben wir

$$69) \qquad V_1 - V_2 = J\vartheta\,(\eta_2 - \eta_1) - (\eta_2' - \eta_1').$$

Wir denken uns jetzt beide Leiter an der Contactstelle zu gleicher Temperatur erwärmt, so ist

$$dU = J\vartheta\,dS, \quad \frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J\vartheta\,\frac{\partial S}{\partial \vartheta},$$

also zu Folge 63) und 64)

$$\frac{\partial U_0}{\partial \vartheta} + \frac{\partial \eta_1'}{\partial \vartheta}e_1 + \frac{\partial \eta_2'}{\partial \vartheta}e_2 = J\left(\vartheta\,\frac{\partial S_0}{\partial \vartheta} + \vartheta\,\frac{\partial \eta_1}{\partial \vartheta}e_1 + \vartheta\,\frac{\partial \eta_2}{\partial \vartheta}e_2\right),$$

welche Gleichung für beliebige Ladungen nur erfüllt sein kann, wenn wir allgemein haben

$$70) \qquad \frac{\partial U_0}{\partial \vartheta} = J\vartheta\,\frac{\partial S_0}{\partial \vartheta},$$

$$71) \qquad \frac{\partial \eta_r'}{\partial \vartheta} = J\vartheta\,\frac{\partial \eta_r}{\partial \vartheta}, \quad r = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa.$$

Die letzteren Gleichungen stellen die Beziehungen zwischen den η' und den η fest. Nun giebt die Differentiation der Gleichung 69) nach ϑ

$$\frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial \vartheta} = J(\eta_2 - \eta_1) + J\vartheta\,\frac{\partial \eta_2}{\partial \vartheta} - J\vartheta\,\frac{\partial \eta_1}{\partial \vartheta} - \left(\frac{\partial \eta_2'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial \eta_1'}{\partial \vartheta}\right).$$

Da wegen der Gleichung 71) die vier letzten Glieder sich paarweise aufheben, folgt

72) $$\eta_2 - \eta_1 = \frac{1}{J} \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial \vartheta},$$

und nach 66)

73) $$J dQ = \vartheta \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial \vartheta} de,$$

und daraus folgt für den Peltier-Effect auf Stromeinheit bezogen

74) $$\Pi'_{12} = - \frac{1}{J} \vartheta \frac{\partial (V_1 - V_2)}{\partial \vartheta},$$

was der Gleichung 61) und also auch 35) entspricht, da V_1 mit A_a, V_2 mit A_b und $V_2 - V_1$ mit A_{ab} zu identificiren ist.

Weiter gehe ich auf die Duhem'sche Theorie nicht ein [1]). Ebenso muss ich wegen der Theorien von Edlund, H. A. Lorentz und vieler Anderer auf die Originalabhandlungen verweisen, die sich meist in den Annalen der Physik finden, sie selbst oder Nachweise für sie. Soweit diese Theorien auf der Annahme von Contactpotentialen beruhen, kommen auch andere Momente als die bereits discutirten nicht zum Vorschein.

Wir wenden uns zu der zweiten Classe von Theorien, die aber dem Verständnis vielfach noch grössere Schwierigkeiten bereiten als die der ersten Classe. Urheber dieser Theorien ist F. Kohlrausch [2]). Er nimmt als den eigentlichen Sitz der thermoelektrischen Kräfte das Innere jedes Leiters an, „die Contactstellen haben dann bloss einen secundären Einfluss" (gerade im Gegensatz zur Theorie Planck's). Es wird dann weiter angenommen, „dass mit einem Wärmestrome in bestimmtem, von der Natur des Leiters abhängigem Maasse ein elektrischer Strom verbunden sei" und „dass durch einen elektrischen Strom die Wärme bewegt werde". Die Berechtigung zu diesen nunmehr immer wiederkehrenden Annahmen wird in der Thatsache gesehen, dass bekanntlich Wärmeleitung und Stromleitung in Metallen sich proportional verhalten; zwischen Wärmestrom und Elektricitätsstrom müsse also wohl irgend eine Verbindung bestehen.

Es sei nun die in der Zeiteinheit durch eine Fläche f in Richtung einer Linie ds gehende Wärmemenge Q, so soll die mitgeführte Elektricitätsmenge sein αQ, wo α von der Natur des betreffenden Leiters und von der Temperatur abhängt. Ist l die Leitungsfähigkeit des Leiters für Elektricität, so dass der elektrische Widerstand auf der Strecke ds wird $\frac{ds}{lf}$, so haben wir hiernach für die Stromstärke

75) $$i = \alpha Q = \frac{lf}{ds} dA,$$

[1]) Vergl. wegen ihrer und der Theorie von H. A. Lorentz eine Arbeit von Lorberg in Wiedem. Ann. **34**, 662 ff. (1888). — [2]) Pogg. Ann. **156**, 601 (1875).

woselbst dA die elektromotorische Kraft bedeutet. Hieraus folgt

$$76_1) \qquad dA = \frac{\alpha}{lf} Q ds.$$

Bedeutet aber $\bar{k}$ die Leitungsfähigkeit der Substanz für Wärme, so ist nach Fourier

$$77) \qquad Q = -\bar{k} f \frac{\partial \vartheta}{\partial s}.$$

Also ergiebt sich

$$76_2) \qquad dA = -\alpha \frac{k}{l} \frac{\partial \vartheta}{\partial s} ds = -\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial s} ds.$$

Die Grösse

$$78) \qquad \mu = \alpha \frac{\bar{k}}{l},$$

woselbst noch $\frac{\bar{k}}{l}$ wahrscheinlich eine für alle Metalle und bei allen Temperaturen gleiche Zahl ist, nennt Kohlrausch die thermoelektrische Constante des Leiters.

Der Leiter sei linear, W sein Widerstand. Die vom Strom selbst auf der Oberfläche des Leiters hervorgerufene Potentialdifferenz ist nach dem Ohm-Kirchhoff'schen Gesetz $-iW$, dazu kommt noch die Potentialdifferenz, die durch den Wärmestrom verursacht ist und nach 76_2) beträgt $-\mu \frac{\partial \vartheta}{\partial s} ds$, also haben wir für den Potentialgang auf dem Leiter

$$79) \qquad \frac{dV}{ds} = -iW - \mu \frac{\partial \vartheta}{\partial s},$$

woraus durch Integration zwischen zwei beliebigen Stellen des Leiters folgt

$$80) \qquad V - V' = iW(s' - s) + \mu(\vartheta' - \vartheta).$$

Gehen wir nun von der Ansicht aus, dass in einem homogenen Leiter durch Temperaturdifferenzen Ströme nicht hervorgebracht werden können, die auch F. Kohlrausch in jener ersten Arbeit vertritt und die nach Herrn Planck zutreffen soll, so wäre $i = 0$. Also

$$81) \qquad V - V' = \mu(\vartheta' - \vartheta),$$

d. h. in jedem isotropen, homogenen Leiter bringt ein Wärmestrom auf der Oberfläche freie Elektricität hervor, die sich so vertheilt, dass der elektrische Strom im Innern des Leiters, der mit dem Wärmestrom mitziehen sollte, aufgehalten wird. Dass bei krystallinischen Substanzen durch ungleiche Erwärmung freie, oberflächliche Elektricität entsteht, ist bekannt. Bei isotropen Substanzen ist das noch nicht beobachtet, worauf Kohlrausch selbst hinweist.

Nehmen wir nun zwei sich berührende Substanzen, so wäre nach Gleichung 76_2)

$$82_1) \qquad A = -\mu_1 \int \frac{\partial \vartheta}{\partial s} ds - \mu_2 \int \frac{\partial \vartheta}{\partial s} ds,$$

oder

$$82_2) \qquad A = -\mu_1 \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} d\vartheta - \mu_2 \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} d\vartheta = (\mu_2 - \mu_1)(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Das ist die Clausius'sche Gleichung 18) für den reinen Thermostrom, wenn die α mit den μ gleichgesetzt werden.

Was die Peltier-Wärme anbetrifft, so nimmt Kohlrausch seiner Hypothese entsprechend die von einem elektrischen Strom mitgeführte Wärme allgemein an

$$83) \qquad Q = C\mu i.$$

C soll eine für alle Substanzen gleiche Grösse sein. Der Contactstelle (12) wird nun vom Leiter 2 her die Wärme $C\mu_2 i$ zugeführt, nach dem Leiter 1 hin geht mit dem Strome die Wärme $C\mu_1 i$ fort, der Rest beträgt also

$$84) \qquad \Delta Q = C(\mu_2 - \mu_1) i,$$

das wäre die Grösse Π_{12}, abgesehen vom Zeichen, entsprechend den uns schon bekannten Theorien. Um die Abweichungen der elektromotorischen Kraft von der einfachen Proportionalität mit der Temperatur in seine Theorie einzubeziehen, nimmt Kohlrausch ferner noch an, dass die Grösse μ ihrerseits noch eine Function der Temperatur sein kann. Wir haben dann zu schreiben

$$85) \qquad A = -\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \mu_1 d\vartheta - \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} \mu_2 d\vartheta.$$

Setzt man z. B.

$$86) \qquad \mu_1 = a_1 + b_1\vartheta, \qquad \mu_2 = a_2 + b_2\vartheta,$$

so folgt

$$87) \qquad A = (\vartheta_2 - \vartheta_1)(a_2 - a_1)\left(1 + \frac{b_2 - b_1}{a_2 - a_1}\frac{\vartheta_2 + \vartheta_1}{2}\right),$$

entsprechend der schon discutirten Gleichung, die Avenarius für mehrere Thermoelemente aus Versuchen abgeleitet hat (S. 354).

In dem Umstande, dass die Kohlrausch'sche Theorie voraussetzt, dass, wenn in den Leitern ausser Thermoströmen auch andere Ströme vorhanden sind, sie sich zu diesen ohne gegenseitige Störung addiren, würde ich keine Schwierigkeit sehen, wie das von anderer Seite geschieht. Dagegen bleibt unerklärt, wie ein Wärmestrom der in einem Leiter einen Elektricitätsstrom nicht zu unterhalten im Stande sein soll, es gleichwohl in zwei sich berührenden Leitern vermag; was von der Ausbildung freier Elektricität in dem einen Falle gesagt ist,

kann auch in dem anderen Falle gelten, wie überhaupt die Zuziehung der freien Elektricität zur Erklärung der Hemmung eines Stromes etwas unbequemes hat, da es sich hier nicht um oscillatorische Bewegungen handelt, sondern um stationäre. Lässt man die Hypothese der hemmenden, freien Elektricität fallen, so führt Kohlrausch's Theorie zu denselben Folgerungen hinsichtlich des Thomson-Effectes wie die Clausius-Budde'sche. Indessen ist gerade von dieser Hypothese neuerdings der weitgehendste Gebrauch gemacht worden, wie wir bald sehen werden.

Die geistvolle Theorie von Kohlrausch hat nämlich für eine Zeit, in der die Elektricität durch Einführung der Elektronen fast einer molecularkinetischen Behandlungsweise unterzogen wird, etwas bestechendes. Sie ist deshalb gerade in den letzten Jahren von mehreren Seiten wieder aufgenommen und weiter gebildet worden. Herr Riecke[1]) geht in einer umfangreichen Arbeit „Zur Theorie des Galvanismus und der Wärme" von der von W. Weber herrührenden Anschauung aus, dass in jedem Körper die Molekeln positiv und negativ elektrisch geladene Massentheilchen besitzen, welche zum Theil innerhalb der Molekeln zitternde Bewegungen vollführen, zum Theil von den Molekeln sich losreissen und zwischen ihnen nach allen möglichen Richtungen umherschwärmen. Erstere sind die unbeweglichen, letztere die beweglichen Theilchen. Wird diesem Schwärmen durch irgend welche Einflüsse, z. B. durch Wärmewirkung oder eine elektrische Kraftwirkung Richtung verliehen, so bilden diese Theilchen eine Art Strom. Als Massentheilchen geben sie dann vermöge ihrer lebendigen Kraft einen Wärmestrom, als elektrisch geladene Theilchen einen elektrischen Strom. Das entspricht also der Ansicht von Kohlrausch; der Wärmestrom führt einen elektrischen Strom mit sich, der elektrische Strom einen Wärmestrom. Auch die Grundformeln sind die nämlichen wie bei Kohlrausch. Es ist also

88) $$i = \alpha Q,$$

89) $$Q = \beta i,$$

90) $$\beta = C\mu = C\,\frac{\bar{k}}{l}\,\alpha.$$

Neu in der Theorie von Riecke ist die Ermittelung der Abhängigkeit der Grössen C und $\frac{\bar{k}}{l}\,\alpha$ von der Temperatur auf Grund der mitgetheilten Anschauung von der Verbindung des Wärmestromes mit dem elektrischen Strom durch eine Art molecularkinetische Betrachtung. Von vornherein wird vorausgesetzt, dass die mittleren Geschwindigkeiten der geladenen Theilchen proportional sind der Quadratwurzel

[1]) Wiedem. Ann. 66, 353 ff., 545 ff. (1898).

aus der absoluten Temperatur, was ja aus der kinetischen Theorie der Körper geläufig ist. Sie soll aber für die positiv geladenen Theilchen einen anderen Betrag haben können als für die negativ geladenen. Ausserdem wird noch grösserer Allgemeinheit wegen ein Factor hinzugefügt, der eine Function der Temperatur, hier eine lineare, bedeutet. Also wird gesetzt für die Geschwindigkeit der positiv bezw. der negativ geladenen Theilchen

$$91) \quad u_p = \sqrt{2a_p}\,\sqrt{\vartheta}\,(1 + \delta\vartheta), \quad u_n = \sqrt{2a_n}\,\sqrt{\vartheta}\,(1 + \delta\vartheta).$$

δ ist eine Constante, a_p, a_n sind für die betreffenden positiv bezw. negativ geladenen Theilchen charakteristische Factoren, und zwar wären sie, nach der kinetischen Theorie der Körper beurtheilt, dem Wesen nach specifische Wärmen. Aus ziemlich verwickelten Berechnungen ergiebt sich dann erstens, dass die Grösse C proportional ist der absoluten Temperatur, derart, dass man hat

$$92) \quad C = \frac{\vartheta}{J},$$

woselbst J das Arbeitsäquivalent bedeutet. Und ferner erweist sich die Grösse $\mu = \alpha\,\frac{\bar{k}}{l}$ als proportional der linearen Function der Temperatur $1 + 2\,\delta\,\vartheta$, woselbst δ dieselbe Zahl ist wie in den Gleichungen für die Geschwindigkeit der geladenen Theilchen, also wäre noch

$$93) \quad \mu = \mu_0\,(1 + 2\,\delta\,\vartheta),$$

μ_0 soll eine Constante sein.

Hiernach geht die Kohlrausch'sche Gleichung 85) für die thermoelektrische Kraft an der Contactstelle zweier Metalle über in

$$94) \quad A_{ab} = -\mu_{0a}\int_{\vartheta_a}^{\vartheta_b}(1 + 2\,\delta_a\,\vartheta)\,d\vartheta - \mu_{0b}\int_{\vartheta_a}^{\vartheta_b}(1 + 2\,\delta_b\,\vartheta)\,d\vartheta$$

$$= (\mu_{0a} - \mu_{0b})(\vartheta_a - \vartheta_b) + 2\,(\mu_{0a}\,\delta_a - \mu_{0b}\,\delta_b)\,\frac{(\vartheta_a^2 - \vartheta_b^2)}{2},$$

woselbst μ_{0a}, μ_{0b}; δ_a, δ_b sind die Constanten μ_0 und δ für die beiden Körper, und es ist $\vartheta_a > \vartheta_b$ angesetzt, indem die Richtung der Kraft an der heissen Löthstelle von b nach a führen soll. Die Beziehung 93) ist identisch mit der von Kohlrausch angenommenen Beziehung unter 86). Demgemäss führt Gleichung 94) zu einer der Gleichung 87) entsprechenden Formel.

Die Peltier-Wärme an einer Löthstelle, z. B. der (ab), wird zunächst, wie bei Kohlrausch angesetzt, gleich

$$95_1) \quad \Pi_{ab} = (\beta_b - \beta_a)\,i = C\,(\mu_b - \mu_a)\,i,$$

und indem die Beziehungen 92) und 93) benutzt werden, ergiebt sich

$$95_2) \qquad \Pi_{ab} = \frac{\vartheta_{ab}}{J} [\mu_{0b} - \mu_{0a} + 2(\mu_{0b}\delta_b - \mu_{0a}\delta_a)\vartheta_{ab}] i.$$

Neu ist, wie schon bemerkt, dass Π_{ab} proportional sein soll der absoluten Temperatur. Zu Folge Gleichung 94) ist die rechts stehende Grösse auch $-\frac{\vartheta_{ab}}{J}\frac{\partial A}{\partial \vartheta_{ab}}$, was zu der Thomson'schen Formel 35) führt. Man hätte also umgekehrt aus der Thomson'schen Formel und der Gleichung 95_1) auf die Beziehung 92) schliessen können.

Was den Thomson-Effect anbetrifft, so wird dieser, wie folgt, abgeleitet. Wir denken uns einen Ring aus einem einheitlichen Metalldraht. Die Temperatur sei von einem Querschnitt aus nach beiden Richtungen völlig symmetrisch vertheilt, ein Querschnitt ist dann der heisseste, der ihm gegenüberliegende der kälteste. Es wird angenommen, dass in einem solchen Ringe kein Strom von selbst entstehen kann. Demnach muss an jeder Stelle des Ringes eine elektrische Gegenkraft bestehen, welche zu Folge Gleichung 81) ist

$$96) \qquad dA' = + \mu d\vartheta,$$

und in Richtung der wachsenden Temperaturen wirkt, um die Kraft $dA = -\mu d\vartheta$ zu neutralisieren. Nun lassen wir eine Ringhälfte von einem Strome i in Richtung der fallenden Temperatur durchziehen. An einem Querschnitt, an dem die Temperatur ϑ_1 herrscht, leistet er gegen die elektrische Kraft dA' die Arbeit $\mu i d\vartheta$. Dort muss also eine entsprechende Wärmemenge absorbiert werden und diese ist $dQ = -\frac{\mu}{J} i d\vartheta$. Indem aber der Strom die Stelle durchzieht, führt er Wärme mit sich und belässt daselbst die Wärmemenge $dQ_2 = \left[\left(\beta + \frac{\partial \beta}{\partial \vartheta} d\vartheta\right) - \beta\right] i = i \frac{\partial \beta}{\partial \vartheta} d\vartheta$. Der gesammte Gewinn an Wärme wird hiernach an der betreffenden Stelle

$$97_1) \qquad dQ_1 + dQ_2 = i\left(-\frac{\mu}{J} + \frac{\partial \beta}{\partial \vartheta}\right) d\vartheta,$$

oder da $\beta = \mu C = \mu \frac{\vartheta}{J}$ ist,

$$97_2) \qquad dQ_1 + dQ_2 = i \frac{\vartheta}{J} \frac{\partial \mu}{\partial \vartheta} d\vartheta = 2\mu_0 i \delta \frac{\vartheta}{J} d\vartheta.$$

Das ist aber der Thomson-Effect für die betreffende Stelle, wie die Vergleichung mit der Formel 42) unmittelbar ergiebt, wenn man die von Thomson eingeführte specifische Wärme der Elektricität der absoluten Temperatur proportional setzt. Es würde dann sein

$$98) \qquad \sigma = \frac{2\mu_0 \delta}{J} \vartheta.$$

Die letzte Formel hat Herr Riecke selbst geprüft, die Grösse $\frac{\delta}{J}$ ergiebt sich aus den Beobachtungen über die thermoelektrischen Kräfte der betreffenden Metalle. Er findet:

Metall	$\sigma \times 10^6$ beob.	ber.	Metall	$\sigma \times 10^6$ beob.	ber.
...ium . . .	10,2	32,8	Zinn	— 0,04	4,2
...k	3,6	18,3	Aluminium . .	— 0,04	3,0
...r	1,8	11,4	Platin	— 6,0	— 5,7
...fer	0,6	7,2			

...d bezeichnet selbst die Vergleichung nur bei Platin als zufriedenstellend.

Was nun die Erweiterung anbetrifft, die Herr Riecke der Kohlrausch'schen Theorie gegeben hat, so besteht sie in der Einführung von der besonderen Kräfte an den Contactstellen. Es wird angenommen, dass die positiven oder negativen elektrischen Ladungen der Theilchen in allen Metallen dieselbe sei (wie von Herrn Drude, vergl. S. 380). Dagegen sollen die Massen der materiellen Theilchen, an die die Ladungen gebunden sind, nur für die die negativen Ladungen tragenden in allen Metallen gleich gross sein, für die die positiven Ladungen enthaltenden sollen die Massen für verschiedene Metalle verschieden sein können. Damit sind wir schon wesentlich auf dem Boden der neueren Elektronenlehre. Für beide Arten von Theilchen verschieden nach der Art des Metalls können noch sein die Weglänge und die Geschwindigkeit. Man sieht schon von vornherein, wie hieraus an der Contactstelle eine besondere elektromotorische Kraft eingeführt wird. Herr Riecke beweist aber die aus der Clausius'schen Theorie folgenden Haupteigenschaften dieser Kraft, nämlich dass sie proportional ist der absoluten Temperatur der Contactstelle, und dass der Proportionalitätsfactor sich als Differenz zweier Grössen darstellt, deren jede durch die Eigenschaften nur eines der Metalle bestimmt ist. Mit Hinzufügung dieser contactelektromotorischen Kraft lenkt die Theorie offenbar in die Pfade der von Herrn Planck aufgestellten ein, sie ist aber eine molecularkinetische, während die Planck'sche eine rein thermodynamische bildet. Die allgemeinen Gesetze finden sich wie früher. Nur für den Peltier-Effect wird ein Ausdruck gewonnen, in welchem zu den unter 95_2) gegebenen Werthe noch ein dem Quadrate der absoluten Temperatur unmittelbar proportionales Glied sich hinzufügt, formell wird dadurch nichts geändert, aber die Gleichung 35) entfällt. Auch die Gleichung für den Thomson-Effect bleibt formell die nämliche, die specifische Wärme der Elektricität ist auch jetzt noch proportional der absoluten Temperatur.

Weiteres über diese kinetische Theorie folgt sogleich im nächsten Abschnitt.

Drude's Theorie[1]) steht ganz auf dem Boden der Elektronenlehre, gleichwohl unterscheidet sie sich von der Riecke'schen wesentlich nur in ihren Grundlagen. Von den zwischen materiellen Molekeln schwärmenden elektrischen Molekeln (Kernen) wird angenommen, dass sie gar nicht in Verbindung mit ponderabler Materie stehen, sie sollen lediglich aus Elementarelektronen zusammengesetzt sein. Auf ihre Bewegung sollen die Gasgesetze unmittelbar Anwendung finden, namentlich wird ihnen eine kinetische Energie zugeschrieben, proportional der absoluten Temperatur. Der Transport dieser Energie wird als Wärmestrom bezeichnet, geschieht dieser in der Weise, dass gleich viele Elektricitätsmolekeln nach der einen Richtung gehen, wie nach der entgegengesetzten, so ist dieser Wärmestrom mit keiner Aenderung des elektrischen Zustandes verbunden. Wenn jedoch dabei auch in der Zahl der nach entgegengesetzten Richtungen gehenden Elektricitätsmolekeln Verschiedenheiten vorhanden sind, so bedingt der Wärmestrom auch einen elektrischen. Solche Verschiedenheiten sollen dadurch entstehen können, dass die Zahl schwärmender Elektricitätsmolekeln von der Temperatur abhängig ist. Es bedarf also eines Vorrathes von Elektricitätsmolekeln, die nicht schwärmen, und diese denkt sich Herr Drude, wie in der Elektronenlehre üblich, ganz oder zum Theil an die ponderabeln Molekeln gebunden, deren letzteren er in Metallen lediglich Schwingungen um Gleichgewichtslagen zuschreibt. Durch Temperaturänderungen sollen bewegliche Molekeln in nicht bewegliche und umgekehrt nicht bewegliche in bewegliche übergehen können. Die Thatsache, wenn man sie als solche ansehen will, dass in einem beiderseits offenen Leiter durch einen Wärmestrom kein elektrischer Strom entsteht, erklärt Herr Drude ganz wie Herr Kohlrausch durch eine sich ausbildende elektrische Gegenkraft, und von dieser Gegenkraft wieder macht er, wie Herr Riecke, Gebrauch, um den Thomson-Effect abzuleiten. Soviel zur Orientirung. Nun die Theorie selbst.

Es seien schwärmende Kerne vorhanden mit den Elektricitätsmengen (Anzahlen Elementarelektronen) e_1, e_2, ... Die Zahlen dieser Kerne in der Volumeinheit seien N_1, N_2, ... Die lebendige Kraft jeder dieser Kerngattung ist $\mathfrak{g}\vartheta$, wo $\mathfrak{g}$ dieselbe Bedeutung hat wie bei Gasen, woselbst es die moleculare specifische Wärme bei constantem Volumen ist. Nach Loschmidt beträgt die Zahl N der Molekeln eines Gases in einem Cubikcentimeter bei 0^0 und einem Atmosphärendruck etwa 10^{20} (zwischen $0{,}025 \times 10^{20}$ und $2{,}5 \times 10^{20}$); da wir haben $p = \frac{2}{3}\mathfrak{g} N \vartheta$, so folgt wegen $p = 1{,}013 \times 10^6$ der Werth von $\mathfrak{g}$ zu $5{,}6 \times 10^{-17}$.

[1]) Ann. d. Phys. 1, 566 (1900); 3, 369 (1800); 7, 687 (1902) (Berichtigungen).

Dieselbe Zahl wird also für die Elektronen angenommen und damit wird ihnen materielle, kinetische Energie zugeschrieben in Ersatz der kinetischen Energie, welche nach Herrn Riecke's Annahmen ihren materiellen Trägern zukommen soll. Nach den Entwickelungen auf S. 318 und 352 des ersten Bandes dieses Werkes ist die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit in Richtung einer Linie x durch die Molekelart N_1 geführt wird,

$$99) \qquad Q_1 = - g \frac{\overline{\psi}_1 L_1 N_1}{3} \frac{\partial \vartheta}{\partial x}.$$

$\overline{\psi}, L$ bedeuten mittlere Geschwindigkeit und mittlere Weglänge, der Factor $\frac{1}{3}$ ist angenähert. Die ganze Wärmemenge wird hiernach

$$100) \qquad Q = - g \left(\frac{\overline{\psi}_1 L_1 N_1}{3} + \frac{\overline{\psi}_2 L_2 N_2}{3} + \cdots \right) \frac{\partial \vartheta}{\partial x},$$

und demnach der Wärmeleitungscoëfficient

$$101) \qquad \bar{k} = \frac{1}{3} (\overline{\psi}_1 L_1 N_1 + \overline{\psi}_2 L_2 N_2 + \cdots) g.$$

Vorausgesetzt ist, dass die Grössen N überall die gleichen Beträge haben, also nicht von der Temperatur abhängen.

Wenn die Kerne bei diesem Transport lebendiger Kraft von allen Seiten gleiche elektrische Kraftwirkungen erfahren, gehen in Richtung des Wärmestromes ebenso viele von ihnen wie entgegen dieser Richtung; es tritt also eine Aenderung der elektrischen Verhältnisse nicht ein. Trifft dieses jedoch nicht zu, ist vielmehr ein Ueberschuss an elektrischer Kraft nach einer Richtung vorhanden, etwa der positiven, so werden nach dieser mehr Kerne gehen als nach der entgegengesetzten. Indem nun eine Grösse m so definirt wird, dass

$$102) \qquad \frac{1}{2} m \overline{\psi}^2 = g \vartheta$$

ist, also der Masse einer ponderabeln Molekel entsprechen soll, und indem ferner mit X der in Richtung der positiven x vorhandene Kraftüberschuss für die Elektricitätseinheit bezeichnet wird, ergiebt sich für die Kerne (1)

$$103) \qquad m_1 \frac{\partial^2 \xi_1}{\partial t^2} = e_1 X_1,$$

woselbst ξ_1 der Weg in Richtung der x sein soll. Hieraus würde folgen

$$104) \qquad m_1 \xi_1 = \frac{1}{2} e_1 X_1 t_1^2 + a_1 t_1 + b_1.$$

Für e_1 gleich Null wäre $\xi_1 = a_1 t + b_1$, also ist $\frac{1}{2 m_1} e_1 X_1 t_1$ die zur gewöhnlichen Geschwindigkeit ψ_1 in Folge der elektrischen Kraft-

wirkung hinzukommende. Indem nun $t_1 \psi_1 = L_1$ ist, wird diese hinzukommende Geschwindigkeit

$$105) \qquad \psi_1' = \frac{1}{2} e_1 X_1 \frac{L_1 \overline{\psi_1}}{m_1 \overline{\psi_1^2}} = e_1 X_1 \frac{L_1 \overline{v_1}}{4 g \vartheta} = e_1 X_1 v_1,$$

wobei allgemein

$$106) \qquad v = \frac{L \overline{\psi}}{4 g \vartheta}$$

gesetzt ist. Von der Grösse von v_1 hängt die von $\overline{\psi}_1$ und ψ_1' ab. Herr Drude nennt diese Grösse die „Beweglichkeit" des betreffenden Kernes. Man wird nicht umhin können, in dieser letzteren Entwickelung einige Unbestimmtheit zu sehen. Woher kommt der Kraftüberschuss X_1? Da aus dem Innern heraus ein solcher Ueberschuss nicht vorhanden sein kann, wird er entweder eine gewöhnliche äussere Kraft sein, und das giebt nichts besonderes, oder er ist durch den Wärmestrom verursacht, und dafür fehlt jede Angabe, in welcher Weise. Diesen Mangel freilich theilt die Theorie mit der von Herrn Riecke aufgestellten und mit jeder, welche den Wärmestrom nur in einem Transport überschiessender Energie, nicht zugleich in einem solchen von Elektricitätsmolekeln selbst sieht. Letzteres ist nicht möglich, wenn man diese Molekeln unmittelbar an Substanz bindet, wie von Herrn Riecke geschieht; aber ebenso wenig, wenn man sie von Substanz befreit und die Wärme in ihrer kinetischen Energie allein sieht, was Herr Drude vorzieht. Herr Drude greift deshalb, wie wir bald sehen werden, zu der Annahme, dass eine Abhängigkeit der Kernzahlen N von der Temperatur vorhanden ist. Es gäbe also keinen Wärmestrom ohne Mitreissen von unbeweglichen Kernen in den Schwarm der beweglichen.

In Folge dieser Kraftwirkung allein treten jedoch in der Zeiteinheit durch eine Querschnittseinheit die Anzahlen Kerne

$$107) \qquad N_1' = e_1 X_1 N_1 v_1, \quad N_2' = e_2 X_2 N_2 v_2, \ldots$$

hindurch. Nimmt man darin noch die X alle gleich an, so ist also der gesammte elektrische Strom

$$108) \qquad i = (e_1^2 N_1 v_1 + e_2^2 N_2 v_2 + \cdots) X,$$

und damit die elektrische Leitfähigkeit

$$109) \qquad l = e_1^2 N_1 v_1 + e_2^2 N_2 v_2 + \cdots$$
$$= \frac{1}{4 g \vartheta} (e_1^2 N_1 L_1 \overline{\psi}_1 + e_2^2 N_2 L_2 \overline{\psi}_2 + \cdots).$$

Erfahrungsmässig ist l bei reinen Metallen sehr nahe umgekehrt proportional ϑ, der in runde Klammern gesetzte Factor wird also fast constant sein. Die Gleichungen 101) und 109) ergeben nun

$$110) \qquad \frac{\bar{k}}{l} = \frac{4}{3} g^2 \vartheta \frac{N_1 L_1 \overline{\psi}_1 + N_2 L_2 \overline{\psi}_2 + \cdots}{e_1^2 N_1 L_1 \overline{\psi}_1 + e_2^2 N_2 L_2 \overline{\psi}_2 + \cdots}$$

Bestehen alle Kerne aus gleich viel Elementaratomen, besser, aus gleich viel positiver oder negativer Ladung e, so wird

111) $$\frac{\bar{k}}{l} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2 \vartheta.$$

Das wäre, abgesehen vom Factor ϑ, das bekannte Wiedemann-Franz'sche Gesetz für das Verhältniss der beiden Leitfähigkeiten. Die Proportionalität dieses Verhältnisses mit der absoluten Temperatur aber ist von Herrn L. Lorenz[1]) ermittelt und behauptet worden. Nach Herrn Kohlrausch[2]) bewahrheitet sich jedoch dieses Gesetz nicht in allen Fällen. Aus bekannten Werthen für $\bar{k}$ und l bei Silber wird der Werth von $\frac{\mathfrak{g}}{e}$ abgeleitet zu[3])

$$\frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}42 \times 10^{-7}.$$

Mit dem obigen Werthe von $\mathfrak{g}$ zu $5{,}6 \times 10^{-17}$ wäre hiernach das Elementarquantum e etwa

$$e = 1{,}3 \times 10^{-10}.$$

Das stimmt ganz gut mit der von Herrn J. J. Thomson aus anderen Grundlagen ermittelten Zahl 6×10^{-10}. Legt man umgekehrt diese Zahl für e zu Grunde, so wäre $\mathfrak{g} = 26{,}5 \times 10^{-17}$ und demnach $N = 0{,}21 \times 10^{20}$. Letztere Zahl liegt innerhalb der von Herrn Loschmidt angegebenen Grenzen.

Nun soll also die Kernzahl ihrerseits von der Temperatur abhängen. Die aus diesem Grunde einseitig in Richtung der wachsenden x strömende Menge Kerne ist nach den Gleichungen 4) auf S. 341 des ersten Bandes, indem $\frac{\pi}{16}$ durch $\frac{1}{3}$ ersetzt wird,

112) $$\delta N_1 = -\frac{L_1 \overline{\psi_1}}{3} \frac{\partial N_1}{\partial x}.$$

Es ist dabei angenommen, dass der Wärmestrom in Richtung der wachsenden x geht und dass N_1 mit wachsender Temperatur (in diesem Falle mit abnehmendem x) ansteigt. Die Gleichungen 107) und 112) geben für den ganzen Ueberschuss der nach den wachsenden x strömenden Kerne allgemein

---

[1]) Pogg. Ann. **147**, 429 (1872); Wiedem. Ann. **13**, 422 ff., 582 ff. (1881). — [2]) Ann. d. Phys. **1**, 155 (1900). — [3]) Später wird nach einem Verfahren von Herrn Reinganum die Grösse $\frac{\mathfrak{g}}{e}$ zu $4{,}27 \times 10^{-17}$ ermittelt, was von der obigen Zahl kaum abweicht. Vergl. hierzu und zu den voraufgehenden Berechnungen noch M. Planck in den Ann. d. Phys. **4**, 564 (1901). Dort ist $e = 4{,}69 \times 10^{-10}$, $\mathfrak{g} = 2{,}02 \times 10^{-16}$. Die Zahl wirklicher Molekeln in 1 Grammmolekel $N' = 6{,}175 \times 10^{+23}$ (nach O. E. Meyer, $6{,}40 \times 10^{23}$).

113) $$\mathcal{J} N_r = e_r X_r N_r v_r - \frac{L_r \overline{\psi}_r}{3} \frac{\partial N_r}{\partial x}.$$

Die von ihnen mitgeführte Wärme erhalten wir durch Multiplication mit $\mathfrak{g}\vartheta$ und so tritt an Stelle der Gleichung 99) die allgemeinere

$114_1)$ $$Q_r = \mathfrak{g}\vartheta \left(e_r X N_r v_r - \frac{L_r \overline{\psi}_r}{3} \frac{\partial N_r}{\partial x} \right) - \mathfrak{g} \frac{L_r N_r \overline{\psi}_r}{3} \frac{\partial \vartheta}{\partial x},$$

was zu Folge 106) ergiebt

$114_2)$ $$Q_r = \mathfrak{g}\vartheta \left(e_r N_r v_r X - \frac{4}{3} \mathfrak{g} v_r \frac{\partial (N_r \vartheta)}{\partial x} \right),$$

und es wird der ganze Wärmestrom

115) $$Q = \mathfrak{g}\vartheta (e_1 N_1 v_1 + e_2 N_2 v_2 + \cdots) X - \frac{4}{3} \mathfrak{g}^2 \vartheta \left(v_1 \frac{\partial (N_1 \vartheta)}{\partial x} + v_2 \frac{\partial (N_2 \vartheta)}{\partial x} + \cdots \right),$$

und der ganze Elektricitätsstrom

116) $$i = (e_1^2 v_1 N_1 + e_2^2 v_2 N_2 + \cdots) X - \frac{4}{3} \mathfrak{g}\vartheta \left(e_1 v_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} + \cdots \right).$$

In einem homogenen Metall soll nun — darin stimmt Herr Drude mit den Herren Kohlrausch, Riecke und Planck überein — ein Wärmestrom keinen Elektricitätsstrom veranlassen, also muss $i = 0$ sein. Und hieraus folgt, dass der Wärmestrom eine elektrische Gegenkraft hervorruft, deren Grösse nach 116) ist

117) $$X = \frac{4}{3} \mathfrak{g}\vartheta \frac{e_1 v_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} + \cdots}{e_1^2 v_1 N_1 + e_2^2 v_2 N_2 + \cdots}.$$

Das also soll der Kraftüberschuss sein, der es bewirkt, dass die durch den Wärmestrom nach einer Richtung hin von den unbewegten Kernen mitgerissenen Kernen, durch andere von ihm nach der entgegengesetzten Richtung getriebene ausgeglichen werden. Nach einem Verfahren, welches dem geschilderten von Herrn Riecke befolgten entspricht, wird dann aus der Arbeit eines im Sinne des Temperaturgefälles fliessenden Stromes gegen diesen Kraftüberschuss für den Thomson-Effect die Gleichung abgeleitet [1])

118) $$J T = \mathfrak{g} i \int \left[- \frac{4}{3} \vartheta \frac{e_1 v_1 \frac{\partial N_1}{\partial \vartheta} + e_2 v_2 \frac{\partial N_2}{\partial \vartheta} + \cdots}{e_1^2 v_1 N_1 + e_2^2 v_2 N_2 + \cdots} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\vartheta \frac{e_1 v_1 N_1 + e_2 v_2 N_2 + \cdots}{e_1^2 v_1 N_1 + e_2^2 v_2 N_2 + \cdots} \right) \right] d\vartheta.$$

[1]) Zu vergleichen die Berichtigungen in Ann. d. Phys. 7, 687 ff. (1902).

Nimmt man nur zwei Kerngattungen mit gleichen absoluten Ladungen an und setzt die durch die einzeln vermittelten elektrischen Leitungsfähigkeiten gleich l_1, l_2, so dass nach Gleichung 109) wird

$$l_1 = e^2 N_1 v_1, \quad l_2 = e^2 N_2 v_2,$$

so bekommt man

$$119_1)\quad JT = \frac{\mathfrak{g} i}{e} \int \left(-\frac{4}{3} \vartheta \frac{l_1 \frac{\partial log N_1}{\partial \vartheta} - l_2 \frac{\partial log N_2}{\partial \vartheta}}{l_1 + l_2} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \vartheta \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} \right) d\vartheta.$$

Indem eine Function φ, von der aus dem Wiedemann-Franz'schen Gesetz erschlossen wird, dass sie allein von der Temperatur ϑ abhängt und für alle Stoffe gleichen Werthes sei, durch die Beziehung

$$120)\quad \frac{\partial log N_1 N_2}{\partial \vartheta} = \frac{\varphi(\vartheta)}{\vartheta}$$

eingeführt wird, geht die Gleichung 119_1) über in

$$121)\quad JT = \frac{\mathfrak{g} i}{e} \int \left(-\frac{4}{3} \vartheta \frac{\partial log N_1}{\partial \vartheta} + \frac{4}{3} \frac{l_2}{l_1 + l_2} \varphi + \frac{l_1 - l_2}{l_1 + l_2} \right) d\vartheta,$$

und die specifische Wärme der Elektricität ist

$$122)\quad J\sigma = \frac{\mathfrak{g}}{e} \left(-\frac{4}{3} \vartheta \frac{\partial log N_1}{\partial \vartheta} + \frac{l_1 - l_2 \left(1 - \frac{4}{3} \varphi\right)}{l_1 + l_2} \right),$$

von welcher Gleichung Gebrauch gemacht wird, die Grösse φ zu ermitteln, worüber bald das Nähere.

Es ergiebt sich ferner allgemein, dass jeder Wärmestrom in einem Leiter, selbst wenn er homogen ist, eine Potentialdifferenz hervorruft, welche zwischen zwei Querschnitten x_1, x_2 den Betrag hat

$$123)\quad V_2 - V_1 = \int_{x_2}^{x_1} X dx = \frac{4}{3} \mathfrak{g} \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} \vartheta \frac{e_1 v_1 \frac{\partial N_1}{\partial x} + e_2 v_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} + \cdots}{e_1^2 v_1 N_1 + e_2^2 v_2 N_2 + \cdots} \cdot \frac{dx}{d\vartheta} d\vartheta.$$

Diese Potentialdifferenz besteht nach allen Mitführungstheorien.

Haben wir nun, um zu den Thermoströmen zu gelangen, einen Kreis, der aus zwei Leitern gebildet ist, so besteht erstens für jeden der Leiter eine von Ende zu Ende reichende Potentialdifferenz von der oben angegebenen Art. Ausserdem kann an den Contactstellen eine besondere Potentialdifferenz vorhanden sein. Diese letztere verdankt ihre Entstehung dem Umstande, dass die Kernzahlen in den Leitern nicht gleich zu sein brauchen und auch nicht immer gleich sein werden. Wenn der Kreis offen ist, so dass eine Ausgleichung der Kernzahlen nicht stattfinden kann, muss, damit jeder Leiter seine ihn charakterisirende Kernzahl behält, also keine Diffusion der Kernzahlen in einander stattfindet, an den Contactstellen eine Gegenkraft auftreten. Darin ist die Contact-Potentialdifferenz begründet. Herr

Drude leitet daraus einige merkwürdige Sätze ab, die ganz und gar Sätzen aus der Dissociationstheorie entsprechen. Die beiden Leiter seien a und b, die Kernzahlen der Leiter für die Gattung 1 werden durch $N_1^{(a)}$, $N_1^{(b)}$ unterschieden. Ist die Gegenkraft an der Contactstelle ab gleich X_{ab}, so haben wir für die durch diese Stelle von a nach b wandernde Zahl Kerne zu Folge Gleichung 113)

$$\Delta N_1^{(a)} = e_1^{(a)} v_1^{(a)} N_1 X_{ab} - \frac{1}{3} \overline{\psi}_1^{(a)} L_1^{(a)} \frac{\partial N_1}{\partial x},$$

wenn die positive Richtung für X und x an dieser Stelle die von a nach b gehende ist. Das gilt für jede Kernart. Es soll aber Gleichgewicht bestehen, somit haben wir unter Berücksichtigung von Gleichung 106)

$$124) \qquad X_{ab} = \frac{4}{3} \frac{\mathfrak{g}\vartheta}{e_1} \frac{\partial log N_1}{\partial x} = \frac{4}{3} \frac{\mathfrak{g}\vartheta}{e_2} \frac{\partial log N_2}{\partial x} = \cdots$$

also für die Potentialdifferenzen der Contactstelle, woselbst ϑ constant ist,

$$125) \qquad V_b - V_a = -\frac{4}{3} \mathfrak{g}\vartheta \int_a^b \frac{1}{e_1} \frac{\partial log N_1}{\partial x} dx$$

$$= -\frac{4}{3} \mathfrak{g}\vartheta \int_a^b \frac{1}{e_2} \frac{\partial log N_2}{\partial x} dx = \cdots$$

Es wird nun angenommen, dass die Ladungen nicht von der Natur der Metalle abhängen, dann ergiebt sich

$$126) \quad V_a - V_b = \frac{4}{3} \frac{\mathfrak{g}\vartheta}{e_1} log \frac{N_1^{(b)}}{N_1^{(a)}} = \frac{4}{3} \frac{\mathfrak{g}\vartheta}{e_2} log \frac{N_2^{(b)}}{N_2^{(a)}} = \cdots,$$

als Gleichungen für die Contact-Potentialdifferenz. Zugleich folgt aus diesen Beziehungen

$$127) \qquad \frac{1}{e_1} log \frac{N_1^{(b)}}{N_1^{(a)}} = \frac{1}{e_2} log \frac{N_2^{(b)}}{N_2^{(a)}} = \cdots$$

Sind z. B. die Kerne eines jeden Metalls zu zweien entgegengesetzt und gleich geladen, so wäre für ein solches Kernpaar

$$128) \qquad log \frac{N_1^{(b)} N_2^{(b)}}{N_1^{(a)} N_2^{(a)}} = 0, \quad \text{also} \quad N_1 N_2 = f(\vartheta).$$

Das Product $N_1 N_2$ wäre für alle Metalle gleich und nur eine und dieselbe Function der Temperatur. Der Satz ist schon eine Folge der Annahme, dass eben alle Metalle dieselben Ladungen ihrer Kerne haben, wenn auch nicht die gleichen Kernzahlen. Ueberhaupt ist, im Falle nur zwei Kernarten in jedem Metall vorhanden sind,

$$129) \qquad log \frac{(N_1^{(b)})^{e_2} (N_2^{(a)})^{e_1}}{(N_1^{(a)})^{e_2} (N_2^{(b)})^{e_1}} = 0,$$

und Gleichungen dieser Art erinnern in der That an die Gleichungen der Dissociationslehre. Gleichung 128) würde für Dissociation einer binären Verbindung in zwei Theile gelten, als wenn ursprünglich nur eine aus entgegengesetzt und gleich stark geladenen Elementarelektronen bestehende Kernart vorhanden gewesen wäre, die sich in gleich starke entgegengesetzt geladene zwei Kernarten zerlegt hätte, oder umgekehrt, als wenn sich zwei solche Kernarten paarweise zu neutralen Kernen vereinigt hätten.

Setzt man in 125) unter anderer Annahme das $e_2 = 2\,e_1$, so wäre allgemein

130) $$\frac{N_1^2}{N_2} = f(\vartheta),$$

als wenn neben dissociirten Kernen N_1 noch undissociirte N_2 beständen u. s. f. Herr Drude wendet nun für den Fall, auf den sich die Gleichung 124) bezieht, auch die van 't Hoff'sche Gleichung an, welche hier, weil in mechanischem Maass gemessen, $\mathfrak{g} = \frac{1}{3}\overline{R}$ ist (Bd. I, S. 195), geschrieben werden muss

131) $$r = \frac{2}{3}\,\mathfrak{g}\,\vartheta^2\,\frac{\partial\, log\, N_1 N_2}{\partial\,\vartheta}.$$

Aus der Gleichung 120), in der noch aus gewissen Gründen $\varphi = 3$ angesetzt wird, folgt dann

132) $$r = 2\,\mathfrak{g}\,\vartheta;$$

das bedeutet, die Vereinigungswärme der beiden Kernarten ist gleich der Summe ihrer kinetischen Energien vor der Vereinigung. Doch lässt, wie Herr Drude selbst bemerkt, die Annahme über φ sich nicht aufrecht erhalten. Aus der Gleichung 125) ergiebt sich noch das Volta'sche Spannungsgesetz, worüber später (S. 429 ff.).

Die ganze thermoelektrische Kraft setzt sich nun zusammen aus den Contactkräften und aus den Kräften an den Leiterenden. Für erstere ist die Gleichung 125), für letztere die Gleichung 117) maassgebend. Für einen Kreis aus zwei Metallen besteht sie so aus vier Theilen. Die Formeln werden nun ausserordentlich complicirt und lassen sich nur unter Einführung nicht recht übersehbarer Vernachlässigungen und Hypothesen behandeln. Nur einiges führe ich noch an. Nimmt man nur zwei Kerngattungen an, und zwar mit entgegengesetzten Ladungen $e_2 = -e_1 = e$, so findet Herr Drude, wenn Unabhängigkeit der Kernzahlen von der Temperatur nicht vorhanden ist, für die elektromotorische Kraft eines aus zwei Metallen bestehenden Ringes unter Voraussetzung nicht zu grosser Temperaturdifferenz der beiden Löthstellen die Näherungsformel

133) $$A = (\vartheta_{ab} - \vartheta_{ba})\left[m + \frac{1}{2}\,n\,(\vartheta_{ab} - \vartheta_{ba})\right],$$

und hierin ist

$$134) \quad m = \frac{4}{3}\frac{g}{e}\left[log\frac{N^{(a)}}{N^{(b)}} + \left(\frac{l_2^{(a)}}{l_2^{(a)}+l_1^{(a)}} - \frac{l_2^{(b)}}{l_2^{(b)}+l_1^{(b)}}\right)\varphi\right],$$

$$135) \quad n = \frac{4}{3}\frac{g}{e}\frac{\partial log\frac{N^{(a)}}{N^{(b)}}}{\partial\vartheta}.$$

Die l sind die Leitfähigkeiten der beiden Kernarten für Elektricität in dem einen bezw. anderen Körper, die N die Kernzahlen der an der Leitung wesentlich betheiligten Kerngattung. Die Grösse φ ist die durch die Gleichung 120) definirte. Endlich soll A positiv sein, wenn an der Löthstelle (ab), der die Temperatur ϑ_{ab} zugehört, die stromtreibende Kraft von a nach b wirkt. Der Factor von φ im Ausdruck für m wird aus den Angaben des Herrn Riecke für die specifische Wärme der Elektricität als kleine Zahl erwiesen.

Es fällt auf, dass die Formel 133) nicht der sonst als gut bewährt angesehenen Avenarius'schen Formel entspricht, in welcher der Factor von n die Summe der Temperaturen enthält, nicht die Differenz.

Die Peltier-Wärme an einer Contactstelle ab ist nach Gleichung 126)

$$136_1) \quad J\Pi_{ab} = i\,(V_a - V_b) = -\frac{4}{3}\,i\,\frac{g\vartheta}{e}\,log\frac{N^{(b)}}{N^{(a)}},$$

also nach 134) auch

$$136_2) \quad J\Pi_{ab} = \left[-m + \frac{4}{3}\frac{g}{e}\left(\frac{l_2^{(a)}}{l_2^{(a)}+l_1^{(a)}} - \frac{l_2^{(b)}}{l_2^{(b)}+l_1^{(b)}}\right)\varphi\right] i\vartheta.$$

Darf man das mit φ multiplicirte Glied wegen der angegebenen Kleinheit des voraufgehenden Factors fortlassen, so wird

$$J\Pi_{ab} = -mi\vartheta = -i\vartheta\frac{\partial A}{\partial\vartheta},$$

was der Gleichung 35) entspricht. Aus den S. 336 ff. mitgetheilten Versuchen des Herrn Jahn berechnet Herr Drude folgende Zusammenstellung nach der Formel 128_2):

Metalle	$m \times 10^8$	$\frac{J\Pi_{ab}}{i\vartheta} \times 10^8$	$\frac{4}{3}(l^{(a)}l^{(b)})\varphi$	$log\frac{N^{(b)}}{N^{(a)}}$
Cu—Ag	+ 0,71	— 0,59	+ 0,0027	— 0,010
Cu—Fe	+ 3,76	— 4,50	— 0,0168	— 0,076
Cu—Pt	— 0,47	+ 0,46	— 0,0003	+ 0,008
Cu—Zn	+ 0,50	— 0,83	— 0,0075	— 0,014
Cu—Cd	+ 0,88	— 0,88	0,0	— 0,015
Cu—Ni	— 6,68	+ 6,20	— 0,011	+ 0,105

Nach Gleichung 122) haben wir ferner für die Differenz der specifischen elektrischen Wärmen der beiden Metalle

$$137_1) \qquad J(\sigma_a - \sigma_b) = -\frac{4}{3}\frac{g}{e}\vartheta \frac{\partial log \frac{N^{(a)}}{N^{(b)}}}{\partial \vartheta} - \frac{g}{e}\left(2 - \frac{4}{3}\varphi\right)\left(\frac{l_2^{(a)}}{l_1^{(a)} + l_2^{(a)}} - \frac{l_2^{(b)}}{l_1^{(b)} + l_2^{(b)}}\right)$$

oder zu Folge 135)

$$137_2) \quad J(\sigma_a - \sigma_b) = -n\vartheta - \frac{g}{e}\left(2 - \frac{4}{3}\varphi\right)\left(\frac{l_2^{(a)}}{l_1^{(a)} + l_2^{(a)}} - \frac{l_2^{(b)}}{l_1^{(b)} + l_2^{(b)}}\right).$$

Dabei ist die elektromotorische Kraft positiv gerechnet, wenn der Strom an der wärmeren Löthstelle von a nach b fliesst. Herr Drude vergleicht diesen Ausdruck mit dem aus Herrn Riecke's Gleichung unter 94) und 98) zu erschliessenden entsprechenden Ausdruck, indem nur das erste Glied beibehalten wird. Diese Vergleichung würde die Grösse n mit dem Factor $2\mu_{0a}\delta_a - 2\mu_{0b}\delta_b$ in Parallele stellen [1]), welche sich in der Riecke'schen Gleichung 94) für die thermoelektrische Kraft findet. Aber der Riecke'sche Factor ist mit $\frac{\vartheta_a^2 - \vartheta_b^2}{2}$ multiplicirt, während der Drude'sche sich als Coëfficient für $(\vartheta_a - \vartheta_b)^2$ findet, diese beiden Functionen lassen sich nicht zusammenhalten, sie können von durchaus verschiedener Ordnung sein. Aus den S. 379 mitgetheilten Zahlenangaben des Herrn Riecke berechnet Herr Drude nach seiner Formel noch folgende Zusammenstellung für die Grösse

$$138) \qquad \lambda = \left(2 - \frac{4}{3}\varphi\right)\left(\frac{l_2^{(a)}}{l_1^{(a)} + l_2^{(a)}} - \frac{l_2^{(b)}}{l_1^{(b)} + l_2^{(b)}}\right).$$

Blei, welches bekanntlich keinen Thomson-Effect besitzt, ist das Vergleichsmetall b:

Metall a	λ	Metall a	λ
Cadmium	+ 0,0583	Zinn	+ 0,0116
Zink	+ 0,0392	Aluminium	+ 0,0084
Silber	+ 0,0260	Platin	+ 0,0004
Kupfer	+ 0,0185	Eisen	— 0,0704

Setzt man noch

$$139) \qquad (l^{(a)}\, l^{(b)}) = \frac{l_2^{(a)}}{l_2^{(a)} + l_1^{(a)}} - \frac{l_2^{(b)}}{l_2^{(b)} + l_1^{(b)}},$$

und beachtet, dass

$$140) \qquad (l^{(a)}\, l^{(c)}) = (l^{(a)}\, l^{(b)}) - (l^{(c)}\, l^{(b)})$$

[1]) Zu beachten ist, dass bei Riecke die Richtung der thermoelektrischen Kraft entgegengesetzt angenommen ist wie bei Drude.

sein muss, so gestatten die Werthe für λ auch die Grösse φ zu ermitteln. Herr Drude findet so:

Metalle:	Cu—Ag	Cu—Fe	Cu—Pt	Cu—Zn	Cu—Cd
$\frac{2}{3}\varphi$:	$-0{,}56$	$-0{,}23$	$-0{,}02$	$+0{,}27$	0,00

und giebt selbst an, dass diese Werthe mit seiner theoretischen Voraussage, wonach φ positiv und für alle Metalle gleich grossen Betrages sein soll, nicht übereinstimmen. Er ist jedoch der Ansicht, dass das herangezogene Beobachtungsmaterial zu complicirt und noch zu unsicher ist.

Wegen des Weiteren muss auf die Abhandlungen selbst verwiesen werden. Die Theorie ist an sich schön, aber über ihre Grundlagen lässt sich sehr streiten, sie sind meines Erachtens nicht unerheblich unsicherer als die der verwandten Riecke'schen Theorie.

Wieder mehr auf dem Boden der Thermodynamik, aber gleichwohl in Fortbildung der Theorie von F. Kohlrausch stehen die Theorien von W. Voigt[1]), Liebmann[2]) und Wiedeburg[3]), Herrn Voigt's Theorie werde ich gleich im nächsten Abschnitt noch darzulegen haben. Herrn Wiedeburg's Theorie beruht auf seiner besonderen Darstellung der thermodynamischen Grundsätze. Diese und die erheblichen Bedenken, die ich gegen sie habe äussern müssen, sind im zweiten Bande dieses Werkes, S. 360 bis 370 aus einander gesetzt. Ueberhaupt sind die wesentlichen Gesichtspunkte im Vorstehenden besprochen und hinsichtlich der Ergebnisse ist man eigentlich über das Formelmaterial von Thomson und Clausius nicht hinausgekommen. Nach meinem Dafürhalten ist die gegenwärtig sicherste Theorie die von Herrn Planck gegebene, nöthigenfalls (wenn sich etwa herausstellen sollte, dass Temperaturdifferenzen doch auch in homogenen Leitern Ströme hervorbringen können) in Verbindung mit der Theorie von Clausius-Budde. Bemerken will ich noch, dass Thomson seine Theorie auch auf krystallinische Substanzen ausgedehnt hat; man findet die Entwickelungen an der schon angeführten Stelle, thermodynamisch Neues kommt nicht zum Vorschein. Die Theorie der elektrolytischen Thermoketten wird später behandelt.

Der Gedanke liegt nahe, für den Zusammenhang zwischen Wärme und Elektricität eine thermisch-elektrische Energie anzunehmen, entsprechend der mechanisch-elektrischen E_{bs}, die im voraufgehenden Abschnitt behandelt worden ist. Die Stromvariabeln wären wieder die Elektricitätsmengen $y_1, y_2, \ldots, y_n$. Bei den Variabeln der Wärme ist zu beachten, dass die Wärme selbst schon eine Energie bedeutet. Da ihre

[1]) Wiedem. Ann. 67, 715 ff. (1899). — [2]) Ibid. 68, 316 ff. (1899). — [3]) Ann. d. Phys. 1, 758 ff. (1900).

Quadratwurzel von der Ordnung einer Geschwindigkeit ist, wird man als Variabele annehmen:

141) $$z_1 = \int \sqrt{Q_1}\, dt, \quad z_2 = \int \sqrt{Q_2}\, dt, \quad \ldots, \quad z_m = \int \sqrt{Q_m}\, dt,$$

und es wäre die thermisch-elektrische Energie [1])

142) $$E_{sQ} = D_{11}\dot{y}_1\dot{z}_1 + D_{12}\dot{y}_1\dot{z}_2 \cdots + D_{1m}\dot{y}_1\dot{z}_m + D_{21}\dot{y}_2\dot{z}_1 + \cdots + D_{nm}\dot{y}_n\dot{z}_m = \sum_{l=1}^{l=m}\sum_{x=1}^{x=n} D_{lx}\dot{z}_l\dot{y}_x.$$

Von den D setzen wir voraus, dass sie jedenfalls von den Elektricitätsmengen y nicht abhängen. Es wird dann die thermo-elektromotorische Kraft

143_1) $$Y_{sQ} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_{sQ}}{\partial \dot{y}}\right).$$

Also für einen bestimmten Strom $\dot{y}_x$

143_2) $$Y^{(x)}_{sQ} = \sum_{l=1}^{l=m}\frac{d}{dt} D_{lx}\dot{z}_l = \sum_{l=1}^{l=m} D_{lx}\frac{d\dot{z}_l}{dt} + \sum_{l=1}^{l=m}\dot{z}_l\frac{dD_{lx}}{dt}.$$

Es ist nun

144) $$\dot{z}_1 = \sqrt{Q_1}, \quad \dot{z}_2 = \sqrt{Q_2}, \quad \ldots, \quad \dot{z}_m = \sqrt{Q_m}.$$

Daher wird der erste Theil der Kraft

143_3) $$Y'^{(x)}_{sQ} = \Sigma D_{lx}\frac{d\sqrt{Q_l}}{dt},$$

---

[1]) Diese Angabe über die thermo-elektrische Energie E_{sQ} dürfte Zweifeln begegnen. Ich weiss aber nicht, wie man diese Energie, wenn man sie überhaupt zulassen will, anders definiren soll als geschehen, ohne zu physikalisch widersinnigen Formeln zu gelangen. Glieder von der Form $L\dot{y}\dot{Q}$, auf die man zunächst rathen würde, indem man Wärmestrom für analog elektrischen Strom oder Flüssigkeitsstrom ansieht, scheinen mir unzulässig, aus dem bereits angegebenen Grunde, dass ein Wärmestrom für sich schon einen Strom kinetischer Energie darstellt. Während die kinetische Energie, die ein elektrischer Strom enthält, in der That von der Form $A\dot{y}^2$ ist, kann die kinetische Energie, die einen Wärmestrom bedeutet, nicht durch $A'\dot{Q}^2$ definirt werden, sie ist in jedem Moment einfach Q. Es handelt sich nicht um die Energie des elektrischen Stromes oder des Wärmestromes, sondern um die in mechanische Energie umsetzbare Energie, die ein elektrischer Strom oder ein Wärmestrom enthält. Nur für solche Energien, die unmittelbar mechanischen Energien äquivalent sind, halte ich die Lagrange'schen Gleichungen für anwendbar, wenn man mit dem Worte „Kraft" einen bestimmten, ins mechanische übertragbaren Sinn verbinden will. Man kann sie selbstverständlich auch auf andere Formen der Energie anwenden, die man nach Analogie der mechanischen kinetischen Energie ansetzt, das Wort „Kraft" hat dann aber eine andere Bedeutung als etwa die einer elektromotorischen oder thermomotorischen Kraft, welche mechanischen (Druck-)kräften entsprechen, und es ist mit einer solchen Kraft eine einer mechanischen Arbeit äquivalente Arbeit nicht berechenbar.

woraus folgt

144) $$Y'^{(x)}_{Q}\,dt = \sum_{l=1}^{l=m} D_{lx}\,d\sqrt{Q_l}.$$

Wir nennen noch das Potential der treibenden elektromotorischen Kraft für die Elektricitätseinheit $V^{(x)}$ und die Erstreckung des Leiters, den wir uns aus verschiedenen Leitern zusammengesetzt denken, ξ, so haben wir

145) $$-dt\int\frac{\partial V^{(x)}}{\partial\xi}\,d\xi = \sum_{l=1}^{l=m}\int D_{lx}\,d\sqrt{Q_l}\,d\xi$$
$$= d\sum_{l=1}^{l=m}\int D_{lx}\sqrt{Q_l}\,d\xi = \frac{1}{2}\sum_{l=1}^{l=m}\int\frac{D_{lx}}{\sqrt{Q_l}}\,dQ_l\,d\xi.$$

Q bedeutet den Wärmeinhalt an jeder Stelle, diesen setze ich proportional der Temperatur daselbst, schreibe also

146) $$\frac{D_{lx}}{2\sqrt{Q_l}} = \frac{F_{lx}}{\sqrt{\vartheta}},$$

und fasse die

147) $$\frac{F_{lx}}{\sqrt{\vartheta}} = J\,G_{lx}$$

als neue Coëfficienten auf, die wie die früheren von der Temperatur abhängen können. So ist

148) $$-dt\int\frac{\partial V^{(x)}}{\partial\xi}\,d\xi = J\sum_{l=1}^{l=m}\int G_{lx}\,dQ_l\,d\xi.$$

Wir nehmen zwei drahtförmige Leiter a und b, die mit ihren Enden verlöthet sind. Die Löthstellen ab, ba sollen mit Wärmequellen in Verbindung stehen, sonst soll an keiner Stelle willkürliche Wärme zu- oder abgeleitet werden. Wir haben für den Leiter a, indem wir für ihn eine bestimmte Richtung des Wärmestromes als positiv festsetzen, nämlich die von der Löthstelle ba nach der ab

149) $$-dt\int_{ba}^{ab}\frac{\partial V}{\partial\xi}\,d\xi = J\int_{ba}^{ab} G\,d\,Q\,d\xi.$$

Da die Enden von a willkürlich erwärmt werden, müssen diese aus den Integralen herausgehoben werden. Indem wir die willkürlich erwärmten Strecken mit $d\xi^{(a)}_{ba}$, $d\xi^{(a)}_{ab}$ bezeichnen und unter $Q^{(a)}_{ba}$, $Q^{(a)}_{ab}$ die in der Zeiteinheit daselbst auf die Längeneinheit zugeführten Wärmen verstehen, so dass an den beiden Enden eines Leiters a wird

150) $$dQ = Q^{(a)}_{ba}dt, \quad = Q^{(a)}_{ab}dt,$$

bekommen wir für diese Enden

151) $(V_{ba}^{(a)})_{\xi=0} - (V_{ba}^{(a)})_{\xi=d\xi_{ab}^{(a)}} = J\,G_{ba}\,Q_{ba}^{(a)}\,d\,\xi_{ba}^{(a)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ba}^{(a)} d\,\xi_{ba}^{(a)},$

152) $$- (V_{ab}^{(a)})_{\xi=L_a} + (V_{ba}^{(a)})_{\xi=L_a - d\xi_{ab}^{(a)}}$$
$$= J\,G_{ab}\,Q_{ab}^{(a)}\,d\,\xi_{ab}^{(a)} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ab}^{(a)} d\,\xi_{ab}^{(a)}.$$

Wir setzen noch

153) $$Q_{ba}^{(a)}\,d\,\xi_{ba}^{(a)} = \Pi_{ba}^{\prime(a)}, \quad Q_{ab}^{(a)}\,d\,\xi_{ab} = \Pi_{ab}^{\prime(a)}$$

und erhalten

154) $$-\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ba}^{(a)} d\,\xi_{ba}^{(a)} = J\,G_{ba}^{(a)}\,\Pi_{ba}^{\prime(a)},$$

155) $$-\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ab}^{(a)} d\,\xi_{ab}^{(a)} = J\,G_{ab}^{(a)}\,\Pi_{ab}^{\prime(a)}.$$

Für den anderen Leiter haben wir entsprechend, indem beachtet wird, dass die Wärme von den Löthstellen nach entgegengesetzen Richtungen abfliesst,

156) $$-\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ba}^{(b)} d\,\xi_{ba}^{(b)} = J\,G_{ba}^{(b)}\,\Pi_{ba}^{\prime(b)},$$

157) $$-\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ab}^{(b)} d\,\xi_{ab}^{(b)} = J\,G_{ab}^{(b)}\,\Pi_{ab}^{\prime(b)}.$$

Also für beide Leiter zusammen

158) $$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ba}^{(a)} d\,\xi_{ba}^{(a)} - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ba}^{(b)} d\,\xi_{ba}^{(b)} = -J\,G_{ba}^{(a)}\,\Pi_{ba}^{\prime(a)} + J\,G_{ba}^{(b)}\,\Pi_{ba}^{\prime(b)};$$

für die Löthstelle $(b\,a)$,

159) $$\left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ab}^{(b)} d\,\xi_{ab}^{(b)} - \left(\frac{\partial V}{\partial \xi}\right)_{ab}^{(a)} d\,\xi_{ab}^{(a)} = -J\,G_{ab}^{(a)}\,\Pi_{ab}^{\prime(b)} + J\,G_{ab}^{(b)}\,\Pi_{ab}^{\prime(a)};$$

für die Löthstelle $(a\,b)$.

Die Grössen links geben in bekannter Schlussweise die thermoelektromotorischen Potentialdifferenzen, mit negativem Zeichen genommen, nennen wir sie A_{ba} bezw. A_{ab}, so wird, indem jetzt der Strom i genommen wird

160) $$A_{ba} + J\,G_{ba}^{(b)}\,\Pi_{ba}^{\prime(b)} - J\,G_{ba}^{(a)}\,\Pi_{ba}^{\prime(a)} = 0,$$

161) $$A_{ab} + J\,G_{ab}^{(a)}\,\Pi_{ab}^{\prime(a)} - J\,G_{ab}^{(b)}\,\Pi_{ab}^{\prime(b)} = 0.$$

Wir gelangen zu der Clausius-Thomson'schen Theorie, wenn wir die G einander gleich und gleich 1 ansetzen, es ist dann, indem man hat

162) $$\Pi_{ba}^{\prime(b)} - \Pi_{ba}^{\prime(a)} = \Pi_{ba}^{\prime} = -\,\overline{\Pi}_{ba},$$
$$\Pi_{ab}^{\prime(a)} - \Pi_{ab}^{\prime(b)} = \Pi_{ab}^{\prime} = -\,\overline{\Pi}_{ab},$$

wie früher

163) $$A_{ba} = J\,\overline{\Pi}_{ba}, \qquad 164)\ A_{ab} = J\,\overline{\Pi}_{ab}.$$

Wollen wir — vergleiche das folgende — eine so specielle Annahme nicht machen, so müssen wir, da dann die Gleichungen 160) 161) dem Princip der Energie nicht entsprechen, wie in der gewöhnlichen Theorie der elektrischen Ströme Reibungsenergien (vergl. S. 325) hier zur Vervollständigung noch andere innere Energien einführen. Wir kommen dann auf die Planck'sche Theorie, in welcher ja ebenfalls die Beziehungen 163), 164) nicht bestehen. Nennen wir diese neuen Energien für den einen Leiter $U^{(a)}_{ba}$, $U^{(a)}_{ab}$, für den anderen $U^{(b)}_{ba}$, $U^{(b)}_{ab}$, so treten also zu den Gleichungen 160), 161) noch hinzu die Gleichungen

164) $$A_{ba} + U^{(b)}_{ba} - U^{(a)}_{ba} + J\Pi'^{(b)}_{ba} - J\Pi'^{(a)}_{ba} = 0,$$

165) $$A_{ab} + U^{(a)}_{ab} - U^{(b)}_{ab} + J\Pi'^{(a)}_{ab} - J\Pi'^{(b)}_{ab} = 0.$$

Diese zusammen mit den Beziehungen unter 160) und 161) geben eine Verbindung zwischen den Wärmen und den inneren Energien. Man hat

$166_1)$ $$U^{(b)}_{ba} - U^{(a)}_{ba} = J(1 - G^{(a)}_{ba})\Pi'^{(a)}_{ba} - J(1 - G^{(b)}_{ba})\Pi'^{(b)}_{ba}$$
$$= JH^{(a)}_{ba}\Pi'^{(a)}_{ba} - JH^{(b)}_{ba}\Pi'^{(b)}_{ba},$$

$167_1)$ $$U^{(a)}_{ab} - U^{(b)}_{ab} = J(1 - G^{(b)}_{ab})\Pi'^{(b)}_{ab} - J(1 - G^{(a)}_{ab})\Pi'^{(a)}_{ab}$$
$$= JH^{(b)}_{ab}\Pi'^{(b)}_{ab} - JH^{(a)}_{ab}\Pi'^{(a)}_{ab},$$

woselbst die H stehen an Stelle der $1 - G$. Oder indem

168) $$\frac{\Pi'^{(a)}_{ba}}{\Pi'_{ba}} = \pi'^{(a)}_{ba}, \quad \frac{\Pi'^{(b)}_{ba}}{\Pi'_{ba}} = \pi'^{(b)}_{ba}; \quad \frac{\Pi'^{(a)}_{ab}}{\Pi'_{ab}} = \pi'^{(a)}_{ab}, \quad \frac{\Pi'^{(b)}}{\Pi'_{ab}} = \pi'^{(b)}_{ab}$$

gesetzt wird.

$166_2)$ $$U^{(a)}_{ba} - U^{(b)}_{ba} = J\Pi'_{ba}(1 - G^{(a)}_{ba}\pi'^{(a)}_{ba} + G^{(b)}_{ba}\pi'^{(b)}_{ba}),$$

$167_2)$ $$U^{(b)}_{ab} - U^{(a)}_{ab} = J\Pi'_{ab}(1 - G^{(b)}_{ab}\pi'^{(b)}_{ab} + G^{(a)}_{ab}\pi'^{(a)}_{ab}).$$

Die thermoelektrischen Potentialdifferenzen an der Löthstelle sind also lineare Functionen der einzelnen Peltier-Wärmen, ebenso die thermisch bewirkten Differenzen der inneren Energien. In gewisser Hinsicht steht also diese Theorie zwischen der Thomson-Clausius'schen und der Planck'schen, sofern sie nicht wie erstere Gleichheit zwischen der thermoelektrischen Energie und den Peltier-Effecten voraussagt, aber auch nicht wie letztere diese Grössen beziehungslos zu einander lässt. Sie stellt Proportionalität zwischen ihnen fest, woraus dann Proportionalität mit der inneren sonstigen Arbeit folgt. Wir können jetzt die Theorie der Planck'schen entsprechend weiter bilden, denn sie hat nur eine Gleichung mehr als diese, etwa die, welche die bezeichnete Proportionalität festsetzt. Aus den Gleichungen $166_1)$ und $167_1)$ ergiebt sich

$166_3)$ $$U^{(b)}_{ba} + J\Pi'^{(b)}_{ba} - (U^{(a)}_{ba} + J\Pi'^{(a)}_{ba}) = -JG^{(a)}_{ba}\Pi'^{(a)}_{ba} + JG^{(b)}_{ba}\Pi'^{(b)}_{ba},$$

$$167_3)\quad U_{ab}^{(a)} + J\Pi_{ab}^{(a)} - (U_{ab}^{(b)} + J\Pi_{ab}^{'(b)}) = -J G_{ab}^{(b)} \Pi_{ab}^{'(b)} + J G_{ab}^{(a)} \Pi_{ab}^{'(a)}.$$

Setzt man hiernach

$$169)\quad \begin{cases} U_{ba}^{(a)} + J\Pi_{ba}^{'(a)} = -A_{ba}^{(a)}, & U_{ba}^{(b)} + J\Pi_{ba}^{'(b)} = -A_{ba}^{(b)}, \\ U_{ab}^{(b)} + J\Pi_{ab}^{(b)} = -A_{ab}^{(b)}, & U_{ab}^{(a)} + J\Pi_{ab}^{'(a)} = -A_{ab}^{(a)}, \end{cases}$$

so wird nach 160) und 161)

$$170)\qquad A_{ba} = A_{ba}^{(b)} - A_{ba}^{(a)}, \quad A_{ab} = A_{ab}^{(a)} - A_{ab}^{(b)}.$$

Diese Gleichungen sprechen das Spannungsgesetz aus, sie sind zusammen mit den Gleichungen 169) die Planck'schen Gleichungen 55) und 56), welche in Herrn Planck's Theorie aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitet wurden. Hier ist der zweite Hauptsatz ersetzt durch die Lagrange'schen Gleichungen in Verbindung mit der besonderen Form für E_{sQ} (vergl. S. 328 f.).

Gehen wir nun zu den Integralen längs der einzelnen Leiter über, so handelt es sich in ihnen um reine Leitungswärme. Es ist deshalb, indem wir mit (ba) die wärmere der beiden Löthstellen bezeichnen und als positive Stromrichtung die von (ba) durch a nach (ab) festhalten, an jedem Querschnitt

$$dQ = -\bar{k}\,\frac{\partial\vartheta}{\partial\xi}\,dt.$$

Also nach 149) die Kraft längs des Leiters

$$171_1)\quad \begin{cases} A_a = -\int_{ba}^{ab} \frac{\partial V}{\partial\xi}\,d\xi = -J\int_{ba}^{ab} G_a \bar{k}_a\, d\vartheta \text{ für den Leiter } a, \\ A_b = -\int_{ab}^{ba} \frac{\partial V}{\partial\xi}\,d\xi = +J\int_{ab}^{ba} G_b \bar{k}_b\, d\vartheta \text{ für den Leiter } b. \end{cases}$$

Setzen wir allgemein

$$172)\qquad G\bar{k} = -\sigma,$$

so wäre hiernach für eine beliebige Zahl von Leitern, entsprechend früherer Bezeichnungsweise,

$$171_2)\quad A = -J\Big(\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_x} \sigma_1\,d\vartheta + \int_{\vartheta_2}^{\vartheta_1} \sigma_2\,d\vartheta + \cdots + \int_{\vartheta_{x-1}}^{\vartheta_{x-2}} \sigma_{x-1}\,d\vartheta + \int_{\vartheta_x}^{\vartheta_{x-1}} \sigma_x\,d\vartheta\Big),$$

was auf bekannte Formen zurückführt und worüber also nichts weiter zu sagen ist.

Dürfte man, was ja sehr nahe liegt und sich auch rechtfertigen lässt, aus den Beziehungen unter 166) und 167) schliessen, dass allgemein

$$173)\qquad U = -JH\Pi'$$

zu setzen ist, so gäbe, wie noch bemerkt werden mag, die Planck'sche Gleichung 51)

$$174_1) \qquad \frac{\partial (H\Pi')}{\partial \vartheta} = \vartheta \frac{\partial \frac{\Pi'}{\vartheta}}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \Pi'}{\partial \vartheta} - \frac{\Pi'}{\vartheta},$$

woraus folgen würde

$$174_2) \qquad \frac{\partial \log \Pi'}{\partial \vartheta} = \frac{1}{\vartheta} \frac{1 + \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}}{1 - H},$$

also

$$175) \qquad \Pi' = \alpha e^{\int \frac{1}{\vartheta} \frac{1 + \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}}{1 - H} d\vartheta}.$$

Wäre z. B. H constant mit Bezug auf ϑ, so würde hieraus folgen, dass Π' proportional ist $\vartheta^{\frac{1}{1-H}}$. Alsdann müssen für $H = 0$ die elektromotorischen Kräfte der Temperatur proportional sein, letzteres entspräche der Clausius'schen Theorie, indem zugleich die Aenderungen der inneren Energien Null wären. Da $1 - H$ gleich dem betreffenden G ist, so wäre auch G constant und $\Pi' = \alpha \vartheta^{\frac{1}{G}}$, somit die elektromotorischen Contactkräfte allgemein

$$176) \qquad A_{b,a} = \alpha_b (\vartheta)^{\frac{1}{G_b}} - \alpha_a (\vartheta)^{\frac{1}{G_a}}.$$

Man kann hieraus Formeln ableiten, welche sich der Erfahrung beliebig anpassen, unter anderem auch der Avenarius'schen Formel entsprechen. Doch hat das wenig Bedeutung.

Wir haben noch den zweiten Theil der thermoelektromotorischen Kraft zu untersuchen. Es ist

$$177_1) \qquad Y''^{(x)}_{sQ} = \sum_{l=1}^{l=m} \dot{z}_l \frac{dD_{lx}}{dt} = \sum_{l=1}^{l=m} \frac{dD_{lx}}{dt} \sqrt{Q_l}.$$

Die D sind nach t zu differenziren, sofern sie von den Q abhängen. Da, wenn wir consequent bei unserer Betrachtungsweise bleiben, die D nicht sowohl Functionen der Q als solche der $\int \sqrt{Q}\, dt$, nämlich der z sein können, so haben wir

$$177_2) \qquad \frac{dD_{lx}}{dt} = \sum_{l'=1}^{l'=m} \frac{\partial D_{lx}}{\partial z_{l'}} \frac{dz_{l'}}{dt} = \sum_{l'=1}^{l'=m} \frac{\partial D_{lx}}{\partial z_{l'}} \sqrt{Q_{l'}},$$

somit

$$177_3) \qquad Y''^{(x)}_{sQ} = \sum_{l=1}^{l=m} \sum_{l'=1}^{l'=m} \sqrt{Q_l} \sqrt{Q_{l'}} \frac{\partial D_{lx}}{\partial z_{l'}}.$$

Nehmen wir wieder den Wärmeinhalt als der Temperatur proportional an, so gäbe das eine Kraft, die lediglich proportional einer

Function der Temperaturen wäre. In einem gewöhnlichen thermoelektrischen Kreise wäre also für jeden Leiter und für jede Stelle des Leiters

178) $$Y''_{sQ} = \int \vartheta F d\xi = \int \left(\vartheta F \frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}\right) d\vartheta,$$

woselbst F noch eine Function der Temperatur sein kann. Offenbar entspricht das an den Löthstellen der gewöhnlichen Contactkraft und im Uebrigen den Thomsonkräften, wir bekommen also an sich nichts neues, es treten nur zu den früheren Gliedern weitere gleichgebaute hinzu. Allein es ist wohl zu beachten, dass zu Folge dieser Kräfte die Verhältnisse an jeder Stelle abhängig sein würden von den Zuständen an allen anderen Stellen des Leiters, nicht bloss an der betreffenden Stelle selbst.

Ich gehe darauf noch nicht ein, sondern wende mich zunächst zu der zweiten Gattung von Kräften. Sie betraf die elektrothermomotorischen Kräfte. Wir bezeichnen sie durch Z_{sQ} und haben

179) $$Z_{sQ} = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial E_{sQ}}{\partial \dot{z}}\right) - \frac{\partial E_{sQ}}{\partial z}.$$

Der erste Theil giebt die beiden Kräfte

180_1) $$Z''^{(i)}_{sQ} = \sum_{x=1}^{x=n} \dot{y}_x \frac{d D_{ix}}{dt}.$$

181_1) $$Z'^{(i)}_{sQ} = \sum_{x=1}^{x=n} D_{ix} \frac{d\dot{y}_x}{dt}.$$

Die zweite Gleichung würde thermomotorische Kräfte bei Variation von Strömen geben. Solche müssen vorhanden sein, wenn thermomotorische Kräfte für constante Ströme bestehen sollen. Giebt es einen Wärmeeffect der hier betrachteten Art für constante Ströme, so muss dieser sich ändern, wenn die Ströme variiren, was eigentlich selbstverständlich ist. Wir betrachten also nur die Kraft nach 180_1). Sie ist entsprechend Y''_{sQ} gemäss 177_3)

180_2) $$Z''^{(i)}_{sQ} = \sum_{x=1}^{x=n} \sum_{l=1}^{l=m} \dot{y}_x \sqrt{Q_l} \frac{\partial D_{ix}}{\partial z_l}.$$

Da die dritte Kraft ergiebt

181_2) $$Z'''^{(i)}_{sQ} = -\frac{\partial E_{sQ}}{\partial z_i} = -\sum_{x=1}^{x=n} \sum_{l=1}^{l=m} \dot{y}_x \sqrt{Q_l} \frac{\partial D_{xl}}{\partial z_i},$$

so ziehen sich beide Kräfte zu einer Kraft

182) $$Z^{(i)}_{sQ} = \sum_{x=1}^{x=n} \sum_{l=1}^{l=m} \dot{y}_x \sqrt{Q_l} \left(\frac{\partial D_{ix}}{\partial z_l} - \frac{\partial D_{lx}}{\partial z_i}\right)$$

zusammen. Für stationäre Ströme ist also die elektrothermomotorische

Kraft eine homogene lineare Function der Stromstärken mit Coëfficienten, welche von den Temperaturen abhängen können.

Nehmen wir wieder einen einzelnen Leiter und in diesem einen überall gleichen Strom. Den Werth des D an derjenigen Stelle des Leiters, für welche die Kraft zu berechnen ist, bezeichnen wir mit D', ebenso den zugehörigen Werth des z mit z', sonst behalten wir die Buchstaben D und z. So ist

183) $$\overline{Z}_{sQ} = \dot{y} \int \sqrt{Q} \left(\frac{\partial D'}{\partial z} - \frac{\partial D}{\partial z'} \right) d\xi.$$

Das wäre die thermomotorische Kraft etwa analog dem Thomson-Effect. Hängt D' von z in der gleichen Weise ab wie D von z', was zur Voraussetzung hat, dass der Leiter überall gleiche Beschaffenheit besitzt, so ist $\overline{Z}_{sQ} = 0$. Das gleiche würde zutreffen, wenn das D an jeder Stelle nur von der Beschaffenheit des Leiters an dieser Stelle abhängen sollte. Das ist auch für nicht überall gleich beschaffene Leiter eine ganz einleuchtende Annahme, und so würde dieser Wärmeeffect nicht vorhanden sein, während er gleichwohl bestehen kann.

Anders verhält es sich mit dem Effect an den Löthstellen. Hier müssen wir die Stelle z' dem einen Leiter zuschreiben und die Integration auch über einen anderen Leiter erstrecken. Wir nehmen also zwei Leiter a, b, die sich an einer Stelle, der Löthstelle, berühren, $\overline{Z}_{sQ}$ beziehe sich auf eine Stelle im Leiter a. Wir können diese Stelle unmittelbar an der Contactstelle nehmen, da vom Wärmeeffect des Leiters gegen sich selbst, auch wenn er besteht, abzusehen ist. Die Integration geht über den Leiter b. Nun kann aber D, welches dem Leiter b angehört, nicht von z', welches sich auf den ganz beliebigen Leiter a bezieht, der sich in irgend einem Zustande zu befinden vermag, abhängen. Wir haben also

184) $$\overline{Z}^{(a)}_{sQ} = \dot{y} \int \sqrt{Q} \frac{\partial D'}{\partial z} d\xi.$$

Hierin ist nun, da wir uns an der Contactstelle im Leiter a befinden, für z zu setzen z'. Benutzen wir frühere Symbole, so wird

185) $$Z^{(a)}_{ba} = \dot{y} \frac{\partial D^{(a)}_{ba}}{\partial z^{(a)}_{ba}} \int_{\vartheta_{ab}}^{\vartheta_{ba}} \sqrt{Q_b}\, d\xi_b.$$

In derselben Weise haben wir für die gleiche Contactstelle im Leiter b

186) $$Z^{(b)}_{ba} = \dot{y} \frac{\partial D^{(b)}_{ba}}{\partial z^{(b)}_{ba}} \int_{ab}^{ba} \sqrt{Q_a}\, d\xi_a.$$

Wir setzen noch

187)
$$\begin{cases} \sqrt{Q_b}\left(\frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}\right)_b = \sqrt{c_b}\sqrt{\vartheta_b}\left(\frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}\right)_b = \tau_b; \\ \sqrt{Q_a}\left(\frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}\right)_a = \sqrt{c_a}\sqrt{\vartheta_a}\left(\frac{\partial \xi}{\partial \vartheta}\right)_a = \tau_a. \end{cases}$$

Die Ausdrücke für Z gehen dann über in

188)
$$\overline{Z}_{ba}^{(a)} = \dot{y}\,\frac{\partial D_{ba}^{(a)}}{\partial z_{ba}^{(a)}}\int_{\vartheta_{ab}}^{\vartheta_{ba}} \tau_b\, d\vartheta,$$

189)
$$\overline{Z}_{ba}^{(b)} = \dot{y}\,\frac{\partial D_{ba}^{(b)}}{\partial z_{ba}^{(b)}}\int_{\vartheta_{ab}}^{\vartheta_{ab}} \tau_a\, d\vartheta.$$

Die τ sind Functionen der Temperatur der Leiter, die D ebenfalls, wir könnten also auch schreiben

190)
$$Z_{ba}^{(a)} = \Theta_{ba}^{(a)}\,\Theta^{(b)}\,\dot{y},$$

191)
$$Z_{ba}^{(b)} = \Theta_{ba}^{(b)}\,\Theta^{(a)}\,\dot{y},$$

192)
$$Z_{ba} = \dot{y}\,(\Theta_{ba}^{(a)}\,\Theta^{(b)} + \Theta_{ba}^{(b)}\,\Theta^{(a)}).$$

$\Theta_{ba}^{(a)}$, $\Theta_{ba}^{(b)}$ sind Functionen der Leiter a, b unmittelbar an der Contactstelle, $\Theta^{(a)}$, $\Theta^{(b)}$ dagegen hängen ab von der Beschaffenheit der Leiter in ihrer ganzen Erstreckung. Und es ist hervorzuheben, dass für den Effect an einer bestimmten Stelle die Beschaffenheit des Leiters selbst nur an dieser Stelle entscheidend ist, dagegen der thermische Zustand des anderen Leiters auf seiner ganzen Erstreckung in Frage kommt. Ein Widersinn scheint mir schon deshalb ausgeschlossen, weil ja die Effecte immer durch Einfluss eines Leiters auf einen anderen entstehen, der Einfluss also für den beeinflussenden ganz naturgemäss der vollen Erstreckung nach genommen werden muss. Was die Bedeutung einer thermomotorischen Kraft betrifft, so ist zu beachten, dass dem elektrischen Potential die Temperatur entspricht, die Kraft also nach Fourier's Theorie dem Temperaturgefälle, dieses wiederum kann der Wärmeänderung proportional gesetzt werden, so dass schliesslich statt thermomotorischer Kraft auch gesagt werden kann entstehende Wärme, und es wären diese Wärmen bestimmt durch Gleichungen nach Art der Gleichungen unter 190), 191) mit anderen Coëfficienten.

Sind nun diese Wärmen die eigentlichen sogenannten Peltier-Wärmen? Meines Erachtens nein. Dass sie es nicht zu sein brauchen, ist klar; so wenig mechanische Kraft durch elektrodynamische Wirkung und Induction durch mechanische Bewegung thermodynamische Umkehrungen von einander sind, braucht es sich hier bei den thermoelektromotorischen und elektrothermomotorischen Kräften um thermodynamisch umgekehrte Erscheinungen zu handeln. Es würden

die ersteren Kräfte, wie die früheren Entwickelungen lehren, durchaus bestehen — in den Kräften $Y_{s\,Q}$ —, auch wenn die letzteren nicht vorhanden wären, etwa weil die D von den s gar nicht abhängen. Es lässt sich also nichts weiter sagen, als dass beim Uebergang eines Stromes von einem Körper zu einem anderen an der Uebergangsstelle thermomotorische Kräfte auftreten können, welche nicht die Joule'schen sind, sondern den Peltier'schen gleichen. Sie könnten die letzteren sein, wenn die D gewissen Bedingungen entsprächen, sie brauchen es aber nicht. Die Peltier-Wärmen sind schon durch die Bedingungen 164), 165) eingeführt, welche zu den Gleichungen 166), 167) geführt haben, wie man sofort erkennt, wenn man verfolgt, wie Herr Planck zu den entsprechenden Gleichungen gelangt ist, nämlich vermittelst des zweiten thermodynamischen Hauptsatzes und der Voraussetzung der thermodynamischen Umkehrbarkeit. Entscheidung kann nur die Erfahrung bringen. Wenn sich nachweisen liesse, dass auf die ganze Peltier-Wärme auch die Beschaffenheit und die Temperaturvertheilung in den Leitern selbst von Einfluss ist, so müsste man den hier berechneten umkehrbaren Wärmen wenigstens Existenz zuschreiben, andernfalls würden sie nicht bestehen. Und das diene auch zur Vervollständigung dessen, was wegen der Formel 173) noch offen gelassen war. Sind die letzt bezeichneten thermomotorischen Kräfte vorhanden, so müssen auch elektromotorische Kräfte sich nachweisen lassen, welche an jeder Stelle von der Beschaffenheit nicht bloss des Leiters an dieser Stelle, sondern dieses Leiters und der anderen Leiter an jeder Stelle abhängen. Fast hat es den Anschein, als wenn die Gleichungen 178) und 192) Umkehrungen von einander wären.

Ich würde zu den vielen schon vorhandenen Theorien nicht noch eine neue Theorie hinzugefügt haben, wenn es sich nicht um eine Fortführung des genialen Maxwell'schen Gedankens gehandelt hätte, und wenn nicht Ergebnisse gefolgt wären, welche zwischen den Theorien von Thomson-Clausius und von Planck stehen. Auch ist die dargelegte Theorie mit Leichtigkeit beliebig zu erweitern, worauf ich aber nicht eingehen möchte, und die Ergebnisse, zu denen sie hinsichtlich der etwaigen Abhängigkeit der Wärmen und Kräfte an jeder Stelle nicht bloss von dieser Stelle, sondern auch von den ganzen Leitern geführt hat, scheinen mir der Beachtung nicht unwerth zu sein. Vielleicht geht man so am besten den unbequemen Thomson-Effecten aus dem Wege, die doch nun einmal nicht ganz zu ignoriren sind.

95. Thermomagnetische und galvanomagnetische Wirkungen.

Im Anschluss an diese Theorie der Thermoelektricität besprechen wir zwei andere Erscheinungen, die von den Herren v. Ettingshaus[1])

[1]) Wiedem. Ann. 29, 343 ff. (1886).

und Nernst[1]) entdeckten thermomagnetischen und galvanomagnetischen Effecte. Mit den thermoelektrischen Vorgängen scheinen diese Effecte nicht zusammenzuhängen, indessen setzen auch sie die Wärme unmittelbar mit der Elektricität in Verbindung, nur dass noch eine besondere Kraft hinzutreten muss, die magnetische.

Thermomagnetische Effecte giebt es zwei. Bringt man Platten gewisser Metalle in ein magnetisches Feld, von dem sie durchquert werden, und lässt sie senkrecht zu den magnetischen Kraftlinien von einem Wärmestrom durchziehen, so findet man sowohl in Richtung des Wärmestromes als auch senkrecht dazu eine elektromotorische Kraft. Die Kraft in Richtung des Wärmestromes wird als thermomagnetischer Longitudinaleffect bezeichnet, die senkrecht dazu als thermomagnetischer Transversaleffect. Der erstere Effect ist bisher nur bei Wismuth nachgewiesen, der letztere auch bei mehreren anderen Metallen, wie Antimon, Nickel, Kobalt, Eisen, Kupfer, Zink, Silber u. s. f., und auch bei Kohle. Der Transversaleffect ist annähernd proportional der magnetischen Feldstärke, wechselt also sein Zeichen, wenn die Feldrichtung sich umkehrt, ausserdem dem Temperaturgefälle und dem Abstande der Punkte, deren Potentialdifferenz gemessen wird. Nennen wir diesen Effect q, das Temperaturgefälle $-\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ (z die Richtung der Wärmeströmung), der Abstand der geprüften Punkte x, die Feldstärke $\mathfrak{H}$, so wird also, elektromagnetisch gemessen, sein

1) $$q = -\lambda x \mathfrak{H} \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = -m x \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \quad m = \lambda \mathfrak{H}.$$

Doch ist auch λ von der Feldstärke abhängig.

Folgende Angaben stammen von Herrn Nernst[2]), sie beziehen sich auf Versuche an einer Wismuthplatte. Die Feldstärke war in allen Fällen dieselbe (1007), ebenso x. q ist in Mikrovolts angegeben:

z	$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{12{,}0^0}{z}$		$\frac{\partial \vartheta}{\partial z} = \frac{87{,}0^0}{z}$	
cm	q	qz	q	qz
1,80	835	1503	2666	4800
1,40	1002	1403	2877	4028
1,05	1389	1458	4162	4370

z bedeutet die Länge des Wärmestromes, von der also bei gleichem Temperaturunterschiede an den Enden des Stromes das Temperaturgefälle abhängt. In der That sind die Werthe qz in jeder der beiden

[1]) Wiedem. Ann. 29, 343 ff. (1886). — [2]) Ibid. 31, 760 ff. (1887).

entsprechenden Spalten einander gleich. Ferner zeigt sich, dass q mit wachsendem $d\vartheta$ ansteigt.

Bei gleichem Temperaturgefälle und wechselnder Feldstärke erhielt Herr Nernst folgende Angaben:

Antimon			Nickel		
$\mathfrak{H}$	q	$\frac{q}{\mathfrak{H}}$	$\mathfrak{H}$	q	$\frac{q}{\mathfrak{H}}$
2016	35,3	0,1751	242	196	0,810
4110	69,8	0,1699	821	685	0,835
7170	123,0	0,1716	2420	1050	0,432
			5520	1140	0,216
			9530	1180	0,124

Wismuth			Eisen		
$\mathfrak{H}$	q	$\frac{q}{\mathfrak{H}}$	$\mathfrak{H}$	q	$\frac{q}{\mathfrak{H}}$
216	1,710	7,92	3730	42,6	0,0114
352	2,730	7,76	4990	46,8	0,0094
797	6,080	7,62	8220	57,9	0,00705
1275[1])	5,450	4,275			
6180	20,110	3,254			
9900	27,400	2,768			

Die Richtung der elektromotorischen Kraft mit Bezug auf die Richtung des Wärmestromes und die der magnetischen Kraft war für die verschiedenen Metalle verschieden. Bei Eisen, Stahl, Kupfer, Zink, Silber u. a. gelangte man aus der Richtung des Wärmestromes in die Richtung der elektromotorischen Kraft durch Drehung in demjenigen Sinne, den ein elektrischer Strom hätte, dessen magnetische Kraft der des Feldes gleichlaufend wäre. Bei Wismuth, Antimon, Nickel, Kobalt war die Richtung entgegengesetzt. Das würde sich im Zeichen der Grösse λ aussprechen.

Bei Wismuth hat Herr Yamaguchi[2]) für den Transversaleffect folgende Ergebnisse ermittelt. $t = \vartheta - 273$ bezeichnet die Temperatur in Graden Celsius an den untersuchten Punkten, $\Delta\vartheta$ das Temperaturgefälle in Graden Celsius pro Centimeter. Im Uebrigen beziehen sich die Untersuchungen auf die Grösse $\lambda\mathfrak{H} = m$:

[1]) Andere Platte. — [2]) Ann. d. Phys. 1, 214 ff. (1900).

$t = -119°$, $\Delta\vartheta = 48{,}5°$		$t = -30{,}5°$, $\Delta\vartheta = 22°$		$t = +10°$, $\Delta\vartheta = 5°$		$t = +62°$, $\Delta\vartheta = -19°$	
$\mathfrak{H}$	m	$\mathfrak{H}$	m	$\mathfrak{H}$	m	$\mathfrak{H}$	m
—	—	—	—	1293	0,46	1293	— 0,30
2650	25	2650	7	2650	2,32	2650	— 0,25
4120	38	4120	14	4120	5,50	4120	+ 0,65
6120	54,5	6120	23	6120	10,6	6120	+ 2,82
8650	72	8650	31	8650	15,1	—	—

Es folgt zunächst, dass m mit wachsender Feldstärke sich stets in gleichem Sinne ändert. Ferner, dass es mit fallender Temperatur stark zunimmt und sogar sein Zeichen wechseln kann. Demnach würde die Richtung des thermomagnetischen Transversaleffectes nicht bloss von der Natur des betreffenden Metalls abhängen, sondern auch von der Temperatur. Bestätigt wird dieses durch die Versuche von Herrn C. Barlow[1]), der für Antimon folgende Zusammenstellung giebt:

	t, $\Delta\vartheta$		
$\mathfrak{H}$	— 75°, 25°	— 19°, 10°	+ 39°, 11,5°
	m		
4 310	—	72	—
8 190	174	159	113
10 200	222	202	147
11 500	281	243	185

Auch hier fallen die Werthe des m mit steigender Temperatur.

Das betrifft alles den Transversaleffect. Der Longitudinaleffect ist von der Richtung des magnetischen Feldes unabhängig und nach Nernst annähernd proportional dem Quadrate der magnetischen Kraft und der Temperaturdifferenz der beiden geprüften Stellen. Bezeichnet man die elektromotorische Kraft zwischen zwei Temperaturen ϑ_2, ϑ_1 mit p_{21}, so soll also sein

2) $$p_{21} = \mathfrak{L}(\vartheta_2 - \vartheta_1)\mathfrak{H}^2 = n(\vartheta_2 - \vartheta_1), \quad n = \mathfrak{L}\mathfrak{H}^2.$$

Die Grösse $\mathfrak{L}$, also auch n, soll noch selbst von den Temperaturen abhängen und nach diesen positiv oder negativ sein können. So war in einem Versuche von Herrn Nernst an Wismuth:

[1]) Ann. d. Phys. 12, 897 ff. (1903).

$t_2 = 18°$, $t_1 = 0°$			$t_2 = 100°$, $t_1 = 14°$		
$\mathfrak{H}$	p_{21}	$\mathfrak{L}$	$\mathfrak{H}$	p_{21}	$\mathfrak{L}$
1001	— 177	— 0,000 108 3	969	+ 250	+ 0,000 031 0
2780	— 1515	— 0,000 097 6	2550	+ 1750	+ 0,000 031 22

Der Zeichenwechsel ist klar und die Proportionalität mit dem Quadrate der magnetischen Feldstärke tritt hinreichend hervor. In anderen Fällen wächst p nicht so rasch wie das Quadrat der Feldstärke, und dieses scheint sogar die Regel zu sein. Nach Herrn Loweds[1]) sind die Verhältnisse überhaupt complicirter. Ich stelle folgende Zahlen aus seinen Versuchsergebnissen zusammen, sie beziehen sich auf die Grösse $n = \mathfrak{L}\mathfrak{H}^2$:

$t_2 = 90{,}8°$ $t_1 = 48°$		$t_2 = 2{,}5°$ $t_1 = 11{,}5°$		$t_2 = -71{,}7°$ $t_1 = -21{,}2°$		$t_2 = -188{,}5°$ $t_1 = -82{,}0°$	
$\mathfrak{H}$	n	$\mathfrak{H}$	n	$\mathfrak{H}$	n	$\mathfrak{H}$	n
6760	7,3	6760	12,2	6760	8,8	6760	— 8,9
5550	6,6	5550	10,5	5550	7,7	5550	— 5,2
3950	4,3	3950	7,7	3950	7,8	3950	— 0,8
2660	2,5	2660	4,8	2660	6,2	2660	+ 1,7
1350	1,0	1350	1,4	1350	2,8	1350	—

Die Grösse n wächst absolut in allen Fällen mit ansteigender Feldstärke, zwar rascher als die Feldstärke, aber langsamer als das Quadrat derselben. Ausserdem nimmt sie mit fallender Temperatur zunächst zu, um dann wieder zu sinken. Der Gang hängt aber von der Feldstärke ab, je kleiner letztere, bis zu desto niedrigeren Temperaturen wächst der Effect. Das spätere Fallen führt zuletzt zu einem Zeichenwechsel, und indem auch die Feldstärke mitwirkt, kann ein Zeichenwechsel sogar bei gleichbleibenden Temperaturen mit abnehmender Feldstärke eintreten.

Die Entdecker dieser merkwürdigen Erscheinungen haben sich schon gefragt, ob man es hier mit einem thermodynamisch umkehrbaren Vorgang zu thun hat, d. h. ob man unter gleichen Versuchsbedingungen Wärmeströme bekommt, wenn man durch die Platte transversal oder longitudinal elektrische Ströme sendet. Eine solche Erscheinung würde den galvanomagnetischen Effect bilden. Herr Nernst glaubt diesen galvanomagnetischen Effect als Umkehrung des thermomagnetischen Longitudinaleffects nachgewiesen zu haben. Es fand

[1]) Ann. d. Phys. 4, 776 ff. (1901).

sich in der That, wenn ein Strom in Richtung des Longitudinaleffects gesandt wurde, in der gleichen Richtung ein Temperaturgang, also ein Wärmestrom, und zwar, wie zu fordern, so, dass der durch diesen Temperaturgang hervorgerufene thermomagnetische Strom den durchgesandten Strom schwächte. Doch soll die galvanomagnetische Wirkung immerhin schwach gewesen sein. Da der thermomagnetische Transversaleffect nicht auf Temperaturdifferenzen in seiner eigenen Richtung beruht, sondern in einer dazu senkrechten, so würde ein Strom in Richtung dieses Transversaleffects abermals einen longitudinalen Wärmestrom geben. Diese Umkehrung hat Herr Nernst nicht nachweisen können. Herr v. Ettingshausen[1]) fand aber einen besonderen transversalen galvanomagnetischen Effect. Liess er einen elektrischen Strom die Platte longitudinal durchziehen, so zeigte sich in transversaler Richtung ein Temperaturgang, der seinen Sinn umkehrte, wenn das Feld sich umlegte. Die Temperatur wuchs transversal nach derselben Richtung, nach der die thermomagnetische Kraft lief. Von einer Umkehrung etwa des thermomagnetischen Transversaleffects kann ohnehin nicht die Rede sein. Wir haben es hier mit einer neuen Erscheinung zu thun. Dieser galvanomagnetische Effect war annähernd proportional der Feldstärke und ebenfalls proportional der Stromstärke, er fand sich ausser in Wismuth auch in Tellur, welches sich wie ersteres Metall verhielt. Zugleich entsprach auch der thermomagnetische Transversaleffect dem des Wismuths. Sodann noch sehr schwach beim Antimon, und gar nicht bei Nickel, Kobalt, Eisen. Hier ist noch alles äusserst unsicher und schwer zu deuten, da die Zahl der Deutungsmöglichkeiten noch zu gross ist. Die Hauptsache für uns ist die enge Verbindung, die abermals zwischen Wärmebewegung und Elektricitätsbewegung sich zeigt und wofür wir gern einen primären Zusammenhang annehmen, namentlich wenn es sich, wie beim Longitudinaleffect, um ein thermodynamisch umkehrbares Phänomen handelt. Bekannt ist, dass unter den angegebenen Umständen eines Longitudinalstromes transversal eine neue elektromotorische Kraft auftritt, das Hall'sche Phänomen, und dass diese Kraft q_H durch die Gleichung dargestellt werden kann:

3) $$q_H = A_H \times \mathfrak{H} i,$$

ganz entsprechend der Beziehung für den thermomagnetischen Transversaleffect, denn $-\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ ist ebenfalls eine Stromstärke, die des Wärmestromes.

Die bis jetzt von den Herren Riecke und Drude gegebenen Theorien dieser Effecte stehen auf dem Boden der Elektronenlehre und gehören zu den im voraufgehenden Abschnitt mitgetheilten allgemeinen Theorien dieser Forscher.

[1]) Wiedem. Ann. 31, 737 ff. (1887).

Herr Riecke sieht den transversalen galvanomagnetischen Effect, um von diesem zuerst zu sprechen, als Folge des Hall'schen Phänomens an. Letzteres soll dadurch entstehen, dass die magnetische Kraft auf die im elektrischen Strome sich bewegenden elektrischen Theilchen senkrecht zur Richtung des Stromes und der magnetischen Kraft wirkt und zwar auf die positiven elektrischen Theilchen anders als auf die negativ elektrischen. Soll dann gleichwohl keine transversale elektrische Strömung stattfinden, so muss eine Gegenströmung vorhanden sein und diese wird in einer Wärmeströmung gesehen, welche ja nach diesen Theorien eine elektrische mit sich führt. Sei die Geschwindigkeit eines positiv elektrisch geladenen Theilchens im elektrischen Strome, wenn auf dieses Theilchen pro Längeneinheit die elektromotorische Kraft 1 wirkt, v_p, entsprechend für ein negativ elektrisches Theilchen v_n — es sind die specifischen elektrischen Wanderungsgeschwindigkeiten — so sind die Geschwindigkeiten unter dem Einfluss einer elektromotorischen Kraft A

$$4) \qquad V_p = v_p A = v_p i W, \quad V_n = -v_n A = -v_n i W.$$

Die magnetische Kraft wirkt transversal proportional ihrer Stärke und diesen Geschwindigkeiten. Ist v die bekannte Lichtgeschwindigkeit, so haben wir für die magnetische Wirkung X_p', X_n' auf die bezeichneten Theilchen, elektrostatisch gemessen,

$$5) \qquad X_p' = \frac{\mathfrak{H} V_p}{v} = \frac{v_p \mathfrak{H} i W}{v}, \quad X_n' = -\frac{\mathfrak{H} V_n}{v} = -\frac{v_n \mathfrak{H} i W}{v}.$$

Indem auf diese Weise eine neue Scheidung zwischen den positiven und negativen Theilchen entsteht, tritt eine neue elektrostatische Wirkung in gleicher Richtung auf. Ist deren Grösse auf ein positives Theilchen bezogen $+F$, so haben wir hiernach für die ganzen Kräfte

$$6) \quad X_p = X_p' + F = \frac{\mathfrak{H} V_p}{v} + F, \quad X_n' = X_n' - F = -\left(\frac{\mathfrak{H} V_n}{v} + F\right).$$

Die Grösse F bestimmt den Hall'schen Effect.

Vermöchten nun diese Kräfte frei zu wirken, so wären die transversalen Stromstärken

$$7) \qquad i_p = v v_p X_p, \quad i_n = v v_n X_n.$$

Zu ihrer Compensirung wird also ein Wärmestrom angenommen, der einen elektrisch positiven und negativen Gegenstrom mit sich führt. Die transversale Richtung sei die der positiven x, genommen in Richtung der Kräfte X_p, X_n (die beide gleiche Richtung haben). Wir nennen die Geschwindigkeiten, welche den elektrischen Theilchen in Folge eines Temperaturanstiegs von 1^0 für eine Längeneinheit ertheilt wird, w_p, w_n — es sind die specifischen thermischen Wanderungsgeschwindigkeiten —, so sollen die so entstehenden Gegenströme sein.

8) $$i_p' = -w_p \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad i_n' = -w_n \frac{\partial \vartheta}{\partial x}.$$

Die Temperaturzunahme soll dabei in Richtung der positiven x stattfinden. Da nun $i_p + i_p' = 0$ und $i_n + i_n' = 0$ sein soll, haben wir

9) $$\begin{cases} v v_p (X_p' + F) - w_p \dfrac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0, \\ v v_n (X_n' + F) - w_n \dfrac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0. \end{cases}$$

Aus diesen Gleichungen folgt unter Berücksichtigung der Beziehungen 5)

10) $$F = -\frac{v_p w_n X_p' - v_n w_p X_n'}{v_p w_n + v_n w_p} = -\frac{1}{v} \frac{v_p^2 w_n - v_n^2 w_p}{v_p w_n + v_n w_p} \mathfrak{H} i W,$$

11) $$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = v \frac{v_n v_p}{v_p w_n + v_n w_p} (X_p' + X_n') = \frac{v_p v_n (v_p + v_n)}{v_p w_n + v_n w_p} \mathfrak{H} i W.$$

Die Hall'sche Potentialdifferenz ist hiernach

12) $$q_H = -\int_0^x F dx = \frac{1}{v} \frac{v_p^2 w_n - v_n^2 w_p}{v_p w_n + v_n w_p} x \mathfrak{H} i W,$$

was der Gleichung 3) entspricht. Uns interessirt vor Allem der transversale galvanomagnetische Effect; dieser giebt den Wärmestrom

13) $$Q = -\bar{k} \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = -\bar{k} \frac{v_p v_n (v_p + v_n)}{v_p w_n + v_n w_p} \mathfrak{H} i W,$$

und als Temperaturdifferenz im Sinne wachsender Temperatur

14) $$\Delta \vartheta = \bar{k} \frac{v_p v_n (v_p + v_n)}{v_p w_n + v_n w_p} x \mathfrak{H} i W.$$

Nach den Versuchen von Herrn v. Ettingshausen soll in der That der galvanomagnetische Temperaturgang proportional sein der Stromstärke und der Feldstärke.

Der transversale thermomagnetische Effect muss genau in gleicher Weise abzuleiten sein wie der Hall'sche, nur tritt an Stelle des elektrischen Stromes der Wärmestrom. Da dieser seinerseits elektrische Theilchen mitführt, werden diese durch die magnetische Kraft transversal getrieben, dadurch wird wieder eine transversale elektrostatische Kraft hervorgerufen, welche den transversalen thermomagnetischen Effect giebt. Da nunmehr die Geschwindigkeiten der elektrischen Theilchen sind $w_p \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$, $w_n \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$, so werden jetzt die magnetischen transversalen Kräfte

15) $$\overline{X}_p' = -\frac{1}{v} \mathfrak{H} w_p \frac{\partial \vartheta}{\partial z}, \quad \overline{X}_n' = +\frac{1}{v} \mathfrak{H} w_n \frac{\partial \vartheta}{\partial z},$$

und die ganzen Kräfte

16) $$\overline{X}_p = \overline{X}'_p + \overline{F}, \quad \overline{X}_n = \overline{X}'_n - \overline{F}.$$

Wiederum soll transversale elektrische Strömung nicht erfolgen, es wird demnach abermals transversale Wärmeströmung angenommen zur Mitführung von elektrischen Gegenströmen und so bekommt man Gleichungen der schon abgeleiteten Art. Die Gleichungen 9) bleiben bestehen, die Gleichungen 10) und 11) in ihrem ersten Ausdruck ebenfalls. Führt man dann für die $\overline{X}'$ ihre Werthe nach 15) ein, so folgt

17) $$\overline{F} = + \frac{1}{v} \frac{w_p w_n (v_p + v_n)}{v_p w_n + v_n w_p} \mathfrak{H} \frac{\partial \vartheta}{\partial z},$$

18) $$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = - \frac{v_p v_n (w_p - w_n)}{v_p w_n + v_n w_p} \mathfrak{H} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}.$$

Aus 17) ergiebt sich dann die thermomagnetische transversale Potentialdifferenz

19) $$q = - \frac{1}{v} \frac{w_p w_n (v_p + v_n)}{v_p w_n + v_n w_p} x \mathfrak{H} \frac{\partial \vartheta}{\partial z},$$

was der Nernst'schen Gleichung 1) entspricht. Ausserdem ergiebt sich eine transversale Temperaturdifferenz, die in Richtung der Potentialdifferenz beträgt

20) $$\Delta \overline{\vartheta} = - \frac{v_p v_n (w_p - w_n)}{v_p w_n + v_n w_p} x \mathfrak{H} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}.$$

Letzteres wäre also eine thermomagnetische Temperaturdifferenz. Eine solche ist nicht beobachtet worden, es folgt also

21) $$w_p = w_n = \lambda,$$

so dass die specifischen thermischen Wanderungsgeschwindigkeiten der Theilchen von dem Zeichen der Ladung unabhängig wären, was einen ganz guten Sinn giebt. Es fände sich dann aber elektromagnetisch gemessen

22) $$q = - \lambda x \mathfrak{H} \frac{\partial \vartheta}{\partial z}.$$

λ ist die früher gleich bezeichnete Grösse [vergl. Gleichung 11)]. Für den Hall-Effect folgt

23) $$q_H = (v_p - v_n) x \mathfrak{H} i W,$$

und für den transversalen galvanomagnetischen Effect

24) $$\Delta \vartheta = \bar{k} \frac{v_p + v_n}{\lambda} x \mathfrak{H} i W.$$

Die Gleichungen 22), 23), 24) benutzt Herr Riecke, um aus den Untersuchungen für den Hall-Effect, den galvanomagnetischen Effect und den thermomagnetischen die Grössen v_p, v_n, $w_p = w_n$ zu ermitteln. Er findet für Wismuth bei gewöhnlicher Temperatur

$$v_p = 0{,}126 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}, \quad v_n = 4{,}543 \times 10^{-5} \frac{\text{cm}}{\text{sec}},$$

$$w_p = w_n = 0{,}215 \frac{\text{cm}}{\text{sec}}.$$

Andererseits erhält der genannte Forscher durch seine Theorie für die beiden Arten von Wanderungsgeschwindigkeiten, der elektrischen und der thermischen, in erster Näherung die Beziehungen

25) $$v_p = \frac{1}{3v} \frac{e_p}{m_p} \tau_p, \quad v_n = \frac{1}{3v} \frac{e_n}{m_n} \tau_n;$$

26) $$w_p = v \frac{m_p}{e_p} a_p v_p, \quad w_n = v \frac{m_n}{e_n} a_n v_n.$$

Soweit die hier vorkommenden Grössen noch nicht definirt sind, bedeutet m_p die substanzielle Masse der positive Ladung tragenden Theilchen, m_n die gleiche Grösse der negative Ladung besitzenden, τ_p, τ_n sind die mittleren molekularen Bewegungsdauern der positiv bezw. negativ geladenen Theilchen. Es wäre demnach wegen Gleichung 21)

27) $$\frac{m_p}{e_p} a_p v_p = \frac{m_n}{e_n} a_n v_n.$$

Darf man wie bei Gasen die auf Theilchen bezogenen specifischen Wärmen als für alle Theilchen, ob Träger positiver oder negativer Elektricität, gleich gross ansehen, so fände sich

28) $$\frac{e_p}{e_n} = \frac{v_p}{v_n}.$$

Aus den obigen Zahlenangaben folgt übrigens

$$\frac{m_p}{e_p} a_p = 0{,}569 \times 10^{-5}, \quad \frac{m_n}{e_n} a_n = 0{,}0157 \times 10^{-5}.$$

Versuche über die elektromagnetische Ablenkung der Kathodenstrahlen, welche wesentlich aus negativ geladenen Theilchen bestehen, sowie solche aus dem Zeemann'schen Phänomen über die magnetische Beeinflussung der Natriumlinien, haben ergeben

$$\frac{e_n}{m_n} = 531 \times 10^{15}, \quad = 494 \times 10^{15},$$

im Durchschnitt 512×10^{15} ($\text{cm}^{1/2}\,\text{g}^{1/2}\,\text{sec}^{-1}$).

Andere Versuche über die elektromagnetische Ablenkung der sogenannten Kanalstrahlen, die Herrn Wien zu Folge aus positiv geladenen Theilchen bestehen sollen, haben zu der Zahl

$$\frac{e_p}{m_p} = 9{,}5 \times 10^{12} \ (\text{cm}^{1/2}\,\text{g}^{1/2}\,\text{sec}^{-1})$$

geführt. Für die negativ geladenen Theilchen ist nun angenommen, dass sie in allen Metallen die nämlichen sind, daher wäre die obige

Zahl für $\frac{e_n}{m_n}$ eine universelle. Die positiven Theilchen dagegen sollen für die verschiedenen Metalle verschieden sein, die Zahl für $\frac{e_p}{m_p}$ hat deshalb nur Bedeutung für dasjenige Metall, von dem die Kanalstrahlen in dem betreffenden Versuch ausgingen, das war Eisen. Herr Riecke stellt deshalb noch folgende Betrachtung und Berechnung an. Es ist anzunehmen, dass die Eisentheilchen aus zweiwerthigen Ionen bestanden, e_p ist also gleich der doppelten Ionenladung. Nennen wir aber die Masse eines Atoms Wasserstoff m_0 und die Ladung e_0, so ist nach elektrolytischen Versuchen, worüber später,

$$\frac{e_0}{m_0} = 0{,}29 \times 10^{15}.$$

Deshalb, und wegen der Zweiwerthigkeit der Eisenionen wird gesetzt für Eisen

$$\frac{m_p}{m_0} = \frac{2 \times 0{,}29}{9{,}5} \times 10^3 = 61.$$

Da nun das Atomgewicht des Eisens 56 beträgt, welches von 61 so wenig abweicht, so ist damit die Annahme, dass in den Kanalstrahlen die positiv geladenen Theilchen nichts weiter sind als die zweiwerthigen Eisenionen, gerechtfertigt [1]). Die Annahme wird deshalb ausgedehnt und da Wismuth dreiwerthige Ionen hat und das Moleculargewicht 208 besitzt, wird für dieses Metall

$$\frac{e_p}{m_p} = \frac{3 \times 0{,}29 \times 10^{15}}{208} = 4{,}18 \times 10^{12}$$

angesetzt. Nunmehr haben wir für dieses Metall

$\sqrt{2\,a_p} = 6{,}90 \times 10^8\,(\mathrm{cm}^{+1}\,\mathrm{sec}^{-1})$, $\sqrt{2\,a_n} = 4{,}02 \times 10^5\,(\mathrm{cm}^{+1}\,\mathrm{sec}^{-1})$,

und wegen $u_p = \sqrt{2\,a_p}\,\sqrt{\vartheta}$, $u_n = \sqrt{2\,a_n}\,\sqrt{\vartheta}$ (S. 377), für $\vartheta = 273$

$$u_p = 114\,000\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}, \quad u_n = 6\,640\,000\,\frac{\mathrm{cm}}{\mathrm{sec}}.$$

Die negativ geladenen Theilchen würden sich fast 60 mal so rasch bewegen wie die positiv geladenen. Das sind die Molecularbewegungen, und sie sind auffallend gross, da sie selbst für die positiv geladenen Theilchen im Metall fast so bedeutend wären wie im Wasserstoff (Bd. I. S. 134). Für die negativ geladenen wären sie gar mehr als 30 mal so gross wie für Wasserstoff bei 0° C. und unter dem Druck einer Atmosphäre. Das kann gegen die Theorie etwas misstrauisch machen. Sollte ferner sein $m_p a_p = m_n a_n$, so ergäbe sich, dass die positiv geladenen Wismuththeilchen fast 3300 mal massiger sind als die negativ geladenen.

---

[1]) Vergl. jedoch hierzu Reinganum in Ann. d. Phys. **10**, 334 (1903).

Nach Gleichung 23) wäre weiter die Ladung eines positiv elektrischen Theilchens nur etwa 0,028 von der eines negativ elektrischen. In der Volumeneinheit muss ebenso viel positive Elektricität vorhanden sein als negative besteht. Wären nun alle Molekeln beweglich und nennen wir die Zahl positiver Theilchen N_p, die negativer N_n, so sollte sein

$$N_p e_p = N_n e_n,$$

und man hätte etwa 36 mal so viele positiv elektrische Theilchen wie negative und die Masse der positiven Theilchen würde in Wismuth die der negativen um das Hunderttausendfache überragen, so dass materiell nur jene Theilchen in Betracht kämen.

Es sind aber nicht alle Theilchen beweglich, und es bedarf also erst einer Ermittelung dieser beweglichen Theilchen. Hierüber hat Herr Riecke folgende Berechnung angestellt. Die beweglichen Theilchen vermitteln die Wärmeleitung und Elektricitätsleitung. Angenähert ist nun nach seiner Theorie der Coëfficient der ersteren dargestellt durch

$$29_1) \qquad \bar{k} = \frac{q w}{J}\left(\frac{m_p}{e_p} a_p e_p N_p + \frac{m_n}{e_n} a_n e_n N_n\right)\vartheta,$$

woselbst w steht für w_p oder w_n. Entsprechend ist der Coëfficient der Elektricitätsleitung

$$30) \qquad l = \frac{1}{v}(v_p e_p N_p + v_n e_n N_n),$$

woraus die beiden Grössen $N_p e_p$ und $N_n e_n$ zu berechnen sind.

Für eine mittlere Temperatur von $\vartheta = 300$ wird nach Weber und Lorenz gesetzt für Wismuth $\bar{k} = 0{,}014 \frac{g = \text{cal}}{\text{sec}}$, und nach vielen anderen Beobachtern $l = 0{,}060 \times 10^{-4}$, wonach sich mit den obigen Werthen für alle übrigen Grössen ergiebt

$$N_p e_p = 0{,}68 \times 10^3, \quad N_n e_n = 39{,}6 \times 10^3,$$

unter der hier gemachten Annahme hinsichtlich der molecularen specifischen Wärme wäre sonach

$$\frac{N_p}{N_n} = \frac{0{,}68}{39{,}6}\,\frac{1}{0{,}028},$$

also etwa $N_p = 0{,}6\, N_n$, die Zahl der beweglichen positiven Theilchen gegen drei Fünftel der Zahl der beweglichen negativen. Die Menge beweglicher negativer Elektricität wäre 58 mal so gross wie die beweglicher positiver, die bewegliche Masse negativer Theilchen aber nur etwa $\frac{1}{2000}$ von der beweglichen Masse positiver Theilchen; Masse und Elektricität stehen hier in einem gewissen Gegensatz zu einander.

Wenn man die Grösse e_p, weil die Ionen des Wismuths dreiwerthig sind, dreimal so gross als für ein Wasserstoffatom ansetzt, wofür die betreffende Zahl unter der Annahme, dass ein Atom Wasserstoff die Masse

$7{,}75 \times 10^{-25}$ g besitzt, sich ergiebt zu $0{,}29 \times 10^{15} \times 7{,}75 \times 10^{-25} = 2{,}24 \times 10^{-10}$ (S. 412), so wäre $e_p = 6{,}72 \times 10^{-10}$, somit $N_p = 101 \times 10^{15}$ und $N_n = 170 \times 10^{15}$, $N_p + N_n = 271 \times 10^{15}$. Es ist nun die Masse eines Wismuthatoms $208 \times 7{,}75 \times 10^{-25} = 0{,}0161 \times 10^{-20}$ g und da die Dichte gegen 10 beträgt, wäre die Anzahl aller Atome in 1 ccm gleich etwa 615×10^{20}. Hieraus folgt, dass von allen Atomen des Wismuths kaum ein Viertelmilliontheil beweglich und an der Wärmeleitung und Elektricitätsleitung betheiligt sind.

Uebrigens ist noch zu Folge 25) und 26)

$$29_2)\quad \bar{k} = \frac{3}{2J}\left(\frac{m_p}{e_p} a_p \sqrt{2\,a_p}\; L_p\, e_p\, N_p + \frac{m_n}{e_n} a_n \sqrt{2\,a_n}\; L_n\, e_n\, N_n\right)\sqrt{\vartheta},$$

oder auch

$$29_3)\quad \bar{k} = \frac{3}{2J}\left(\frac{m_p}{e_p} a_p\, L_p\, u_p\, e_p\, N_p + \frac{m_n}{e_n} a_n\, L_n\, u_n\, e_n\, N_n\right).$$

L_p, L_n sind die mittleren Weglängen. Darf man also $m_p a_p = m_n a_n$ setzen, so wird für

$$m_p a_p = m_n a_n = \mathfrak{a}$$

$$31)\quad \bar{k} = \frac{3}{2J}\,\mathfrak{a}\,(u_p L_p N_p + u_n L_n N_n).$$

Das entspricht der Form nach der Drude'schen Gleichung 97) im voraufgehenden Abschnitt. Der Zahlenfactor, der hier $\frac{3}{2J}\,\mathfrak{a}$ ist, findet sich dort mit $\frac{1}{3}\,\mathfrak{g}$ bezeichnet. Nehmen wir für $\mathfrak{g}$ die von Drude ermittelte Zahl $26{,}5 \times 10^{-17}$ (S. 383), so wäre hiernach mit hinreichender Annäherung

$$m_p a_p = m_n a_n = \mathfrak{a} = 25{,}2 \times 10^{-10}.$$

Da für Wismuth $\sqrt{2\,a_p} = 6{,}90 \times 10^3$ sein sollte, was $a_p = 11{,}9 \times 10^6$ ergäbe, so würde folgen $m_p = 2{,}1 \times 10^{-16}$, das stimmt mit der von Herrn Riecke berechneten Zahl $0{,}0161 \times 10^{-20}$ so gut wie gar nicht. Ob man nun hieraus schliessen soll, dass die Annahme $m_p a_p = m_n a_n$ nicht zulässig, oder dass die Uebereinstimmung der Riecke'schen Formel mit der Drude'schen nur eine scheinbare ist, indem die einzelnen Grössen in den beiden Formeln einander nur dem Namen nach entsprechen, oder dass die Rechnungsgrundlagen zu unsicher sind, kann nicht entschieden werden, wahrscheinlich trifft das zweite zu.

Wegen Herrn Drude's Berechnungen über die hier besprochenen Erscheinungen, darf ich nach den genauen Angaben, die im voraufgehenden Abschnitt über die allgemeinen Grundlagen seiner Theorie gemacht sind, auf die Originalarbeit verweisen. Ich will nur bemerken, dass nach dieser Theorie die Zahl der beweglichen Kerne viel grösser ist, als die der beweglichen Theilchen der Riecke'schen Theorie; es wird in den jetzt benutzten Bezeichnungen für Wismuth angegeben

$$N_p = 0{,}69 \times 10^{19},\quad N_n = 0{,}46 \times 10^{19}.$$

Die Zahlen betragen nahezu das 70- bezw. 27 fache der Riecke'schen. Auch haben wir hier $N_p > N_n$, während nach Herrn Riecke umgekehrt $N_p < N_n$ sein sollte. Doch ist von Herrn Drude die Ladung der positiven Elektronen absolut gleich derjenigen der negativen angenommen, und es ist diese Ladung gleich 6×10^{-10} angesetzt, letzteres allerdings sehr nahe übereinstimmend mit der von Herrn Riecke, jedoch nur für die positiv elektrischen Theilchen angenommenen Zahl.

Rein thermodynamische Theorien der thermomagnetischen und galvanomagnetischen Erscheinungen sind von den Herren W. Voigt und Wiedeburg aufgestellt worden (vergl. S. 390). Ich will nur die des erstgenannten kurz skizziren, sie bezieht sich auch auf Thermoelektricität. Es wird vorausgesetzt, dass der Vorgang umkehrbar und stationär ist. Ausser gewöhnlicher Arbeit und Wärmeabsorption soll im betreffenden Körper noch etwas anderes vorgehen, dessen Arbeitsäquivalent mit β' bezeichnet wird. Sind u, v, w die Stromcomponenten, X, Y, Z die Componenten der elektrischen Kräfte und hängt β' zunächst nur von der Temperatur selbst, nicht von ihrem Gefälle ab, so hat man nach den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie

$$-\beta' = Xu + Yv + Zw + J\vartheta \frac{\partial S}{\partial t}, \tag{32}$$

$$-\delta\beta' = X\delta u + Y\delta v + Z\delta w + J\vartheta\delta \frac{\partial S}{\partial t}. \tag{33}$$

Indem

$$\beta' + J\vartheta \frac{\partial S}{\partial t} = -\xi' \tag{34}$$

gesetzt wird, gehen die Gleichungen über in

$$\xi' = Xu + Yv + Zw, \tag{35}$$

$$\delta\xi' = X\delta u + Y\delta v + Z\delta w - J \frac{\partial S}{\partial t}\delta\vartheta, \tag{36}$$

woraus dann folgt

$$X = \frac{\partial \xi'}{\partial u}, \quad Y = \frac{\partial \xi'}{\partial v}, \quad Z = \frac{\partial \xi'}{\partial w}; \tag{37}$$

$$\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} = -J \frac{\partial S}{\partial t}. \tag{38}$$

Wenn nun, wie gerade bei den Erscheinungen, mit denen wir es zu thun haben, β' also auch ξ' auch vom Temperaturgefälle $\vartheta_x = \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, $\vartheta_y = \frac{\partial \vartheta}{\partial y}$, $\vartheta_z = \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ abhängig ist, so könnte man ansetzen

$$\delta\xi' = \frac{\partial \xi'}{\partial u}\delta u + \frac{\partial \xi'}{\partial v}\delta v + \frac{\partial \xi'}{\partial w}\delta w + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}\delta\vartheta_x + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}\delta\vartheta_y + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}\delta\vartheta_z.$$

Wir multipliciren mit dem Raumelement dV und integriren über den Raum V, so ist, wenn dO ein Oberflächenelement des Raumes V bedeutet und n die nach dem Innern von V gerichtete Normale an dO bezeichnet, falls innerhalb V Unstetigkeitsflächen für ξ' nicht vorhanden sind, beispielsweise

$$\iiint \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} \delta \vartheta_x \, dV = \iiint \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} \delta \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \, dx\,dy\,dz = \iiint \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} \frac{\partial \delta \vartheta}{\partial x} \, dx\,dy\,dz$$
$$= -\iiint \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}\right) \delta \vartheta \, dV - \iint \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} \cos(n,x)\, \delta \vartheta \, dO.$$

Also wäre

$$39) \quad \iiint \delta \xi' \, dV = \iiint \Big(\frac{\partial \xi'}{\partial u} \delta u + \frac{\partial \xi'}{\partial v} \delta v + \frac{\partial \xi'}{\partial w} \delta w$$
$$+ \Big[\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} - \frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}\Big) - \frac{\partial}{\partial y}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}\Big) - \frac{\partial}{\partial z}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}\Big)\Big] \delta \vartheta \Big) \, dV$$
$$- \iint \Big(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} \cos(n,x) + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y} \cos(n,y) + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z} \cos(n,z) \Big) \, \delta \vartheta \, dO.$$

Die Vergleichung mit dem, was die Gleichung 36) ergäbe, wenn man ebenfalls über den Raum V integrirte, lässt erkennen, dass man an Stelle der Beziehungen 37) und 38) zu setzen hat

$$40) \quad X = \frac{\partial \xi'}{\partial u}, \quad Y = \frac{\partial \xi'}{\partial v}, \quad Z = \frac{\partial \xi'}{\partial w};$$

$$41) \quad J \frac{\partial S_V}{\partial t} = -\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} + \frac{\partial}{\partial x}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x}\Big) + \frac{\partial}{\partial y}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y}\Big) + \frac{\partial}{\partial z}\Big(\frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}\Big),$$

$$42) \quad J \frac{\partial S_O}{\partial t} = \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} \cos(n,x) + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y} \cos(n,y) + \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z} \cos(n,z).$$

Hierin bedeutet S_V die Entropie im Raume V für die Volumeneinheit (nicht wie sonst gerechnet für Maasseneinheit) und S_O die Entropie auf der Oberfläche O für Flächeneinheit. Die Grösse ξ' ist gewöhnliche Arbeit.

Für die ganze Aenderung der Entropie hat man

$$43) \quad J \frac{\partial \overline{S}}{\partial t} = J \iiint \frac{\partial S_V}{\partial t} \, dV + J \iint \frac{\partial S_O}{\partial t} \, dO = -\iiint \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} \, dV;$$

für die ganze absorbirte Wärmemenge (innerhalb des betreffenden Raumes und an der Oberfläche)

$$44) \quad JQ = J \iiint \vartheta \frac{\partial S_V}{\partial t} \, dV + J \iint \vartheta \frac{\partial S_O}{\partial t} \, dO$$
$$= -\iiint \Big(\vartheta \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} + \vartheta_x \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} + \vartheta_y \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y} + \vartheta_z \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z} \Big) \, dV,$$

also auf Volumeneinheit bezogen

45) $$J Q' = -\left(\vartheta \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta} + \vartheta_x \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} + \vartheta_y \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y} + \vartheta_z \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}\right).$$

Soweit gelten die Gleichungen für stationäre thermoelektrische und magnetische, sowie galvanomagnetische Vorgänge in einem homogenen Körper, also auch unter anderem für den Thomson-Effect und den Hall-Effect. Besteht der Körper aus mehreren sich in Flächen berührenden Substanzen, a, b, so wird für jede dieser Berührungsflächen nach bekannten Methoden noch gesetzt

46) $$J \frac{\partial S_{ab}}{\partial t} = J\left(\frac{\partial S_a}{\partial t}\right)_a + J\left(\frac{\partial S_b}{\partial t}\right)_b$$
$$= \left(\frac{\partial \xi'_a}{\partial \vartheta_x} \cos(n_a, x) + \frac{\partial \xi'_a}{\partial \vartheta_y} \cos(n_a, y) + \frac{\partial \xi'_a}{\partial \vartheta_z} \cos(n_a, z)\right)$$
$$+ \left(\frac{\partial \xi'_b}{\partial \vartheta_x} \cos(n_b, x) + \frac{\partial \xi'_b}{\partial \vartheta_y} \cos(n_b, y) + \frac{\partial \xi'_b}{\partial \vartheta_z} \cos(n_b, z)\right),$$

47) $$J Q_{ab} = J \vartheta_{ab} \left[\left(\frac{\partial S_a}{\partial t}\right)_a + \left(\frac{\partial S_b}{\partial t}\right)_b\right]$$
$$= \vartheta_{ab} \left[\left(\frac{\partial \xi'_a}{\partial \vartheta_x} \cos(n_a, x) + \frac{\partial \xi'_a}{\partial \vartheta_y} \cos(n_a, y) + \frac{\partial \xi'_a}{\partial \vartheta_z} \cos(n_a, z)\right)\right.$$
$$\left. + \left(\frac{\partial \xi'_b}{\partial \vartheta_x} \cos(n_b, x) + \frac{\partial \xi'_b}{\partial \vartheta_y} \cos(n_b, y) + \frac{\partial \xi'_b}{\partial \vartheta_z} \cos(n_b, z)\right)\right].$$

ξ'_a, ξ'_b sind die Werthe von ξ' im Körper a bezw. b; n_a, n_b bedeuten die Normalen nach dem Innern des Körpers a bezw. b an der Berührungsfläche. Dadurch sind auch die Beziehungen für die Peltier-Wärmen erlangt.

Es kommt nun darauf an, welche Annahmen für die Grösse ξ' gemacht werden. Ohne Rücksicht auf thermomagnetische und galvanomagnetische Vorgänge wird allgemein gesetzt

48_1) $$\xi' = \vartheta_x (u \Theta'_{11} + v \Theta'_{12} + w \Theta'_{13}) + \vartheta_y (u \Theta'_{21} + v \Theta'_{22} + w \Theta'_{23})$$
$$+ \vartheta_z (u \Theta'_{31} + v \Theta'_{32} + w \Theta'_{33}).$$

Die Θ' sollen nur Functionen der Temperatur sein, nicht auch vom Temperaturgefälle. Es ist deshalb auch

48_2) $$\xi' = \vartheta_x \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_x} + \vartheta_y \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_y} + \vartheta_z \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta_z}.$$

Ferner kann man setzen

49) $$\Theta'_{ix} = \frac{d \Theta_{ix}}{d \vartheta},$$

woselbst Θ_{ix} andere Functionen sind und ebenfalls nur von ϑ abhängen. Alsdann wird

$$48_3) \qquad \xi' = u\left(\frac{\partial \Theta_{11}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{21}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{31}}{\partial z}\right)$$
$$+ v\left(\frac{\partial \Theta_{12}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{22}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{32}}{\partial z}\right) + w\left(\frac{\partial \Theta_{13}}{\partial x} + \frac{\partial \Theta_{23}}{\partial y} + \frac{\partial \Theta_{33}}{\partial z}\right),$$

und ausserdem nach 45) und 48_2)

$$50) \qquad J Q' = -\frac{\partial(\vartheta \xi')}{\partial \vartheta}.$$

Insbesondere für isotrope Körper hat man

$$51_1) \qquad \xi' = \Theta'(u\vartheta_x + v\vartheta_y + w\vartheta_z),$$

oder

$$51_2) \qquad \xi' = u\frac{\partial \Theta}{\partial x} + v\frac{\partial \Theta}{\partial y} + w\frac{\partial \Theta}{\partial z},$$

woraus dann bei solchen Körpern für die thermoelektrischen Kräfte folgt

$$53_1) \qquad X = \frac{\partial \Theta}{\partial x}, \quad Y = \frac{\partial \Theta}{\partial y}, \quad Z = \frac{\partial \Theta}{\partial z}.$$

Hieraus ist aber zu schliessen, dass die Strömungen so stattfinden, als wenn nur an den Berührungsflächen der Körper thermoelektrische Kräfte

$$54) \qquad A_{ab} = \Theta'_b - \Theta'_a$$

beständen, das bekannte Clausius'sche Gesetz.

Man kann auch schreiben

$$53_2) \qquad X = \Theta'\vartheta_x, \quad Y = \Theta'\vartheta_y, \quad Z = \Theta'\vartheta_z.$$

Die Kräfte sind proportional den Temperaturgefällen.

Die Peltier-Wärme, positiv als absorbirt gerechnet, ergiebt sich aus 48) und 51_1) für die Flächeneinheit

$$55_1) \quad J Q_{ab} = \vartheta_{ab}\big(\Theta'_a[u\cos(n_a, x) + v\cos(n_a, y) + w\cos(n_a, z)]$$
$$+ \Theta'_b[u\cos(n_b, x) + v\cos(n_b, y) + w\cos(n_b, z)]\big),$$

oder, indem die Stromrichtung von b nach a positiv gerechnet wird.

$$55_2) \qquad J Q_{ab} = \vartheta_{ab}(\Theta'_b - \Theta'_a) i = i\vartheta_{ab}\frac{\partial A_{ab}}{\partial \vartheta},$$

die ebenfalls bekannte Gleichung.

Für die gesammte im Leiter verschwundene umkehrbare Wärme erhält man in der Volumeneinheit nach 45) und 51_1)

$$56_1) \qquad J Q' = -\left(u\frac{\partial \vartheta \Theta'}{\partial x} + v\frac{\partial \vartheta \Theta'}{\partial y} + w\frac{\partial \vartheta \Theta'}{\partial z}\right).$$

Bei stationären Strömen, mit denen wir es zu thun haben, ist jedenfalls

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0,$$

somit auch

$$56_2) \qquad J Q' = - \frac{\partial (u \vartheta \Theta')}{\partial x} - \frac{\partial (v \vartheta \Theta')}{\partial y} - \frac{\partial (w \vartheta \Theta')}{\partial z},$$

welche Gleichung so gedeutet werden kann, als wenn der elektrische Strom u, v, w einen Wärmestrom hervorbrächte, besser mit sich führte, dessen Componenten sind

$$57) \qquad \mathfrak{U} = - u \vartheta \Theta', \quad \mathfrak{V} = - v \vartheta \Theta', \quad \mathfrak{W} = - w \vartheta \Theta'.$$

Besteht noch ein gewöhnlicher Wärmeleitungsstrom, so sind dessen Componenten

$$58) \qquad U = - \bar{k} \vartheta_x, \quad V = - \bar{k} \vartheta_y, \quad W = - k \vartheta_z.$$

Die Gleichungen unter 57) sind im Sinne von F. Kohlrausch zu deuten und $\vartheta \Theta'$ ist die Mitführungszahl.

Kehren wir nochmals zur Gleichung für $J Q'$ zurück, so kann diese zu Folge Gleichung 50) auch geschrieben werden:

$$56_3) \qquad J Q' = - \xi' - \vartheta \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta}.$$

ξ' ist, wie bemerkt, eine Arbeitsgrösse und nach 35) bestimmt. Bezeichnet man die elektromotorischen Kräfte nicht thermoelektrischen Ursprungs mit X_0, Y_0, Z_0, so dass

$$59) \qquad u = l (X + X_0), \quad v = l (Y + Y_0), \quad w = l (Z + Z_0)$$

wird, so beträgt die ganze Joule'sche Wärme, wenn als verschwunden gerechnet,

$$- u (X + X_0) - v (Y + Y_0) - w (Z + Z_0),$$

also ist $J Q_1' = - \xi'$ ein Theil der ganzen Joule'schen Wärme und dieser Theil für sich wäre also nach Herrn Voigt sowohl mit der Richtung des elektrischen als mit der des thermischen Stromes umkehrbar.

Der zweite Theil $J Q_2' = - \vartheta \frac{\partial \xi'}{\partial \vartheta}$ würde verschwinden, wenn die Grösse Θ' von der Temperatur unabhängig wäre, oder auch, nach Gleichung 38), wenn der Vorgang ohne Aenderung der Entropie geschähe.

Setzt man für Θ eine quadratische Function der Temperatur, so ergeben sich für die thermoelektrischen Kräfte und für die Wärmen Ausdrücke, welche den Riecke'schen entsprechen.

Zur Einbeziehung nun des thermomagnetischen, galvanomagnetischen und Hall-Effects wird, unter der Annahme, dass es sich um ein der z-Axe parallel laufendes magnetisches Feld handelt, von der Stärke R, an Stelle der Gleichungen 53_2) und 57) für die hervorgerufenen

Kraftcomponenten und die hervorgerufenen Wärmestromcomponenten und an Stelle der Gleichungen 59) und 58) für die elektrischen und Wärme-Leitungsströme gesetzt:

$$60) \quad \begin{cases} X = \Theta' \vartheta_x - \Theta'' R \vartheta_y - \Theta_1 R \vartheta_y, \\ Y = \Theta' \vartheta_y + \Theta'' R \vartheta_x + \Theta_1 R \vartheta_x, \\ Z = \Theta' \vartheta_z. \end{cases}$$

$$61) \quad \begin{cases} \mathfrak{U} = - \Theta' \vartheta u + \Theta'' \vartheta R v - \Theta_1 \vartheta R v, \\ \mathfrak{V} = - \Theta' \vartheta v - \Theta'' \vartheta R u + \Theta_1 \vartheta R u, \\ \mathfrak{W} = - \Theta' \vartheta w. \end{cases}$$

Zugleich soll sein

$$62) \quad \begin{cases} u = l(X + X_0) - \mu R v, \\ v = l(Y + Y_0) + \mu R u, \\ w = l(Z + Z_0). \end{cases}$$

$$63) \quad \begin{cases} U = - \bar{k} \vartheta_x + M R \vartheta_y, \\ V = - \bar{k} \vartheta_y - M R \vartheta_x, \\ W = - \bar{k} \vartheta_z. \end{cases}$$

Die Θ sollen wieder wesentlich nur von der Temperatur abhängen oder constant sein, μ und M sind bedingt durch den Hall-Effect. Das System der ersten sechs Gleichungen lässt sich mit einem allgemeinen Ausdruck für ξ' vereinigen, wenn man setzt:

$$64) \quad \begin{aligned} \xi' = {} & u(\Theta' \vartheta_x - \Theta'' R \vartheta_y - \Theta_1 R \vartheta_y) \\ & + v(\Theta' \vartheta_y + \Theta'' R \vartheta_x + \Theta_1 R \vartheta_x) + w \Theta' \vartheta_z, \end{aligned}$$

und die Gleichungen unter 40) und 41) anwendet.

Es handele sich zunächst um den thermomagnetischen Transversaleffect in einer zu den Kraftlinien senkrecht stehenden Platte. Die Transversalrichtung sei die x-Axe, die Longitudinalrichtung die y-Axe. Ein Wärmestrom fliesse nur in Richtung der negativen y-Axe, und sei nur ein gewöhnlicher Leitungsstrom, so haben wir wegen $\mathfrak{U} = 0$

$$65) \quad u = 0, \quad v = 0, \quad \mathfrak{V} = 0,$$

und wegen $U = 0$

$$66) \quad \vartheta_x = \frac{M R}{\bar{k}} \vartheta_y,$$

mit dem thermomagnetischen Transversaleffect ist also kein galvanomagnetischer Longitudinaleffect verbunden, da $\mathfrak{V} = 0$ ist, was der Beobachtung von Herrn Nernst entspricht. Ferner folgt für den Transversaleffect

$$67) \quad X = R \left[\Theta' \left(\frac{M}{\bar{k}} - \nu \right) - \Theta_1 \right] \vartheta_y,$$

woselbst

68) $$\nu = \frac{\Theta''}{\Theta'}$$

gesetzt ist. Da ein Strom nicht besteht, muss also die Platte sich elektrostatisch laden und die elektrostatische Kraft muss der obigen X entgegengesetzt gleich sein. Die Kraft ist also proportional der Feldstärke und dem longitudinalen Temperaturgefälle; ein Theil, der mit $\Theta' \frac{M}{\bar{k}}$ multiplicirte, rührt her von der magnetischen Drehung der Isothermen.

Wir lassen jetzt an Stelle des Wärmestromes einen elektrischen Strom, longitudinal in Richtung der potitiven y-Axe, fliessen. Es ist dann $u = 0$, $w = 0$, somit

69) $$\mathfrak{U} = (\Theta' \nu - \Theta_1) R \vartheta v.$$

Compensiren wir diesen galvanomagnetischen Transversalwärmestrom durch einen Leitungsstrom U, so muss also sein $U + \mathfrak{U} = 0$, somit

70) $$\vartheta_x = (\Theta' \nu - \Theta_1) \frac{R \vartheta v}{\bar{k}} + \frac{M R \vartheta_y}{\bar{k}}.$$

Das giebt den galvanomagnetischen Transversaleffect. Die von den Herren Nernst und von v. Ettingshausen beobachteten Vorgänge erhält man, wenn, vom Hall-Effect abgesehen, $M = 0$ gesetzt wird.

Der für sich umkehrbare Longitudinaleffect ist auch in diesen Formeln noch nicht enthalten. Hierzu würde es weiterer Kräfte brauchen, die nach den Beobachtungen des Herrn Nernst von dem Quadrat der Feldstärke abhängen. Demnach wird ξ' erweitert durch die Glieder

71) $$\xi_l' = R^2 [\Theta_2 (u \vartheta_x + v \vartheta_y) + \Theta_2' w \vartheta_z],$$

woraus sich die neuen Kräfte und Stromcomponenten ergeben

72) $$X_l = R^2 \Theta_2 \vartheta_x, \quad Y_l = R^2 \Theta_2 \vartheta_y, \quad Z_l = R^2 \Theta_2' \vartheta_z,$$

73) $$\mathfrak{U}_l = -R^2 \Theta_2 \vartheta u, \quad \mathfrak{V}_l = -R^2 \Theta_2 \vartheta v, \quad \mathfrak{W}_l = -R^2 \Theta_2' \vartheta w.$$

Damit will ich die Darlegung dieser mathematisch sehr eleganten und beliebig jeder Erfahrung anzupassenden, physikalisch aber nur in ihrem thermodynamischen Theil befriedigenden Theorie beschliessen.

96. Die elektromotorischen Kräfte des galvanischen Stromes (Contactelektricität).

Unter einem galvanischen Strom verstehen wir einen Strom, dessen treibende (elektromotorische) Kräfte aus Energieänderungen stammen, welche ihrerseits von stofflichen Umsätzen (chemischen Umwandlungen und Massenumsätzen) herrühren. Die Erfahrung hat gelehrt, dass bei überall gleicher Temperatur mindestens drei Substanzen

nothwendig sind, um einen solchen galvanischen Strom herzustellen. Von diesen können freilich zwei auch einander gleich sein. Und da jeder solcher Leitungsstrom eine geschlossene Bahn verlangt, müssen mindestens zwei Berührungsflächen zwischen den Substanzen bestehen. Da eine völlig homogene Substanz, auch wenn sie eine geschlossene Bahn bietet, keinen Strom zu liefern im Stande ist, wenn nicht etwa durch besondere äussere Einwirkungen an ihr Ungleichartigkeiten physikalischer oder chemischer Natur hervorgerufen werden, so haben wir den eigentlichen Ursprungsort für die Stromentstehung an den Berührungsflächen der ungleichartigen Substanzen zu suchen. Darüber besteht wohl auch in den modernen Theorien kein Zweifel. Wir sprechen darum von Contactkräften, welche an den Berührungsstellen heterogener Stoffe vorhanden sind. Die älteren Theorien des galvanischen Stromes lassen diese Contactkräfte unbestimmt, die neueren, auf dem Grunde der Ionenlehre (oder Elektronenlehre) ausgebildeten, gestatten für manche Fälle, sie aus gewissen Eigenschaften der Stoffe, insbesondere der Lösungen, abzuleiten. Wir haben es hier zunächst lediglich mit einer Vorführung des über jene Kräfte bekannt gewordenen Zahlenmaterials und einiger besonderer Regeln zu thun [1]). Deshalb und weil noch viel weitergehende Vorbereitungen erforderlich sind, werden die neueren Theorien später in Verbindung mit der Strombildung selbst behandelt werden. Hier schliesse ich mich an die Helmholtz'sche Contacttheorie an, deren allgemeine Formeln ja allen Theorien angehören, die nur darin weiter gehen, dass sie das in jener Theorie unbestimmt Gelassene durch genauere Angaben ersetzen.

a) Helmholtz' Theorie der Contactelektricität. Capillarelektrische Erscheinungen.

Von der Helmholtz'schen Theorie der Contactelektricität ist schon kurz im Eingang des Abschnittes 94 gesprochen. Hier ist sie näher auszuführen.

Wenn zwei heterogene Körper [2]) einander berühren, so rufen sie gegenseitig auf den zugewandten Flächen Elektricität hervor, die eine Fläche ladet sich positiv, die andere negativ; so wenn Kupfer und Zink sich berühren, ladet sich das Kupfer negativ, das Zink positiv. Die Ladung kann schon entstehen, bevor wirkliche Berührung erfolgt, also auch in einigem Abstand der Metalle von einander. Ist die Berührung erfolgt, so haben wir zu beiden Seiten der Berührungsfläche je eine Schicht positiver bezw. negativer Elektricität. Das ist die elektrische Doppelschicht. Indem aber eine solche Doppelschicht

[1]) Ich hoffe, dass dieser Abschnitt alles wesentliche experimentelle Material bringt; es ist aber sehr schwer, aus der gewaltigen Fülle vorhandener Angaben das Wesentliche herauszufinden. — [2]) Wiedem. Ann. 7, 337 ff. (1879).

sich ausbildet, muss das elektrische Potential bei dem Uebergang von dem einen Körper zu dem anderen einen Sprung erfahren; so entsteht die Contact-Potentialdifferenz. Von den beiden Schichten muss noch angenommen werden, dass sie absolut gleich viel Elektricität besitzen, und noch genauer, dass auch die Dichten der Elektricität an gegenüberliegenden Stellen einander gleich sind. Man kann ferner annehmen, dass die Elektricität in jeder Schicht, abgesehen von dem Rande der Berührungsfläche, ganz gleichmässig verbreitet ist, so dass die Doppelschicht sich wie ein (zur Erde abgeleiteter) Condensator mit zwei Belegungen und isolirendem Material zwischen den Belegungen verhält. Die Wirkung des isolirenden Materials ist durch die Wirkungen der Kräfte gegeben, welche die beiden Schichten getrennt halten, die sonst als ungleichnamig sich neutralisiren würden. Ist mit σ die Dichte der Elektricität, mit δ der Abstand zwischen den beiden Einzelschichten bezeichnet, so nennt Helmholtz, in Analogie mit dem magnetischen Moment, $\sigma\delta$ das elektrische Moment der Doppelschicht, und dieses soll eine für die Substanzen und ihren Zustand charakteristische Grösse sein. Die Schichtdicke δ wird bei voller Berührung von Zink und Kupfer von W. Thomson auf etwa 1 mm, dividirt durch 30 Mill., geschätzt; sie soll also jedenfalls nicht Null sein, so dass es sich wirklich um eine physikalische Uebergangsschicht handeln würde. Die Entstehung der Doppelschicht wird, wie gleichfalls schon angeführt, als aus einer ungleichen Anziehung der verschiedenen Körper auf die beiden Elektricitäten verursacht angesehen. Es wäre eine Art Wirkung von Substanz auf Elektricität, und zwar verschieden nach der Art der Substanz und nach der Art der Elektricität. „Nennen wir K_c das Quantum potentieller Energie, welche durch die Anziehungskräfte des Kupfers gegen die positive elektrostatische Einheit dargestellt wird, wenn diese in einer gegen die Molecularkräfte grossen Entfernung befindlich ist, und welches Quantum also verloren geht, wenn jene elektrische Einheit in das Innere des Kupfers übergeht; bezeichnen wir mit K_z dieselbe Grösse für das Zink, so wird durch den Uebergang des Quantums de aus Kupfer von dem Potential P_c in Zink von dem Potentiale P_z an potentieller Energie gewonnen:

1) $$dW = de(K_c - K_z - P_c + P_z).“$$

Die K nennt Helmholtz die galvanischen Constanten der Körper. Das ist die Grundgleichung der Helmholtz'schen Theorie, von der noch viel Gebrauch zu machen ist.

Es ist versucht worden, die Existenz der Contact-Doppelschicht durch Experiment unmittelbar nachzuweisen. Helmholtz selbst hat schon aus ihr den sogenannten Fortführungsstrom erklärt, die Erscheinung, dass ein elektrischer Strom durch eine in einer Röhre befindliche Flüssigkeit geschickt, diese mit in Bewegung setzt. Beim Contact der Flüssigkeit gegen die innere Röhrenwand entsteht die Doppelschicht;

Glas beispielsweise ladet sich negativ, Wasser positiv; geht ein Strom durch das Wasser, so wirkt er auf die Ladungen ponderomotorisch ein, und da die Elektricitäten an den Substanztheilchen haften und die Wassertheilchen, wenigstens in einiger Entfernung von der Wand, die aber immerhin sehr gering ist, beweglich sind, werden sie vom Strom in seiner Richtung fortgetrieben. Durch die innere Reibung der Flüssigkeitstheilchen an einander kommt dann allmählich die ganze Flüssigkeit in Bewegung, das ist der Fortführungsstrom. Ebenso wird die umgekehrte Erscheinung erklärt, dass, wenn durch ein Rohr Wasser fliesst, zugleich ein elektrischer Strom eintritt. Wassertheilchen, die aus der Röhre austreten, nehmen ihre positive Ladung, die sie durch Contactwirkung erhalten haben, mit. Wassertheilchen, die in die Röhre eintreten, müssen positiv elektrisch werden, sie entnehmen also den ihnen nachfolgenden Theilchen positive Elektricität, wodurch diese negativ werden. Und so haben wir am Ende der Röhre positive Ladung, am Anfang negative. Diese Ladungen gleichen sich durch die Flüssigkeit oder eine andere ihnen gebotene Leitung aus und geben so dem elektrischen Strome seine Entstehung. Darin könnte man also umgekehrt einen gewissen Beweis für die Existenz der Helmholtz'schen Doppelschicht sehen, und es hat Helmholtz auf seinen Annahmen über diese Doppelschicht eine vollständige Theorie der Fortführungsströme aufgebaut, die der Erfahrung gut entspricht, wegen deren jedoch auf die Abhandlung selbst zu verweisen ist.

Neuerdings hat Herr Billitzer[1]) versucht, einen unmittelbaren Beweis für das Vorhandensein der Doppelschicht zu gewinnen, der jedoch im Wesentlichen auf gleicher Erwägung beruht. Wenn man dafür sorgt, dass die Körper, auf denen die Einzelschichten sich ausbilden, sich frei bewegen können, müssen sie, wenn ein Strom sie durchquert, da sie entgegengesetzt geladen sind, aus einander gehen. Der Genannte hing einen Draht in eine leitende Flüssigkeit. Zwischen der Flüssigkeit und dem Draht entsteht eine Potentialdifferenz und der Draht soll sich positiv oder negativ laden, je nach seiner Art und derjenigen der Flüssigkeit. Es wurde gefunden, dass Platin in einer Reihe von Gasen und Flüssigkeiten sich positiv lud, in einer anderen Reihe negativ. Es wurde aber auch bemerkt, dass der Sinn der Ladung von der Concentration der betreffenden Flüssigkeit und von Zusätzen zu ihr abhing. Dementsprechend müsste, wenn ein Strom durch die Flüssigkeit ging, durch Concentrationsänderung oder durch Zusätze eine Umkehrung der Bewegungsrichtung des Platindrahtes erzielt werden können. Das war in der That sehr oft der Fall, und namentlich konnte, wenn das Metall in colloidalem Zustande fein vertheilt in der Flüssigkeit sich befand, ein Wandern nach der einen oder anderen Elektrode beobachtet werden und ebenso die Umkehrung der Bewegung.

[1]) Ann. d. Phys. 11, 903 ff., 937 ff. (1903).

wenn nach den Vorversuchen der Sinn der Ladung durch Zusätze zur Flüssigkeit sich umkehren sollte. Solche Versuche wurden ausgeführt mit Platin, Quecksilber, Silber, Gold, Palladium. Eine dritte Methode beruht auf der bekannten Erscheinung der Stromerzeugung durch Metalltheilchen, welche in eine Flüssigkeit fallen, gegen die sie eine Potentialdifferenz haben. Die Ergebnisse dieser mühseligen Untersuchung, mit Bezug auf die Helmholtz'sche Theorie, sind eigentlich recht mager; die Bewegungserscheinungen und ihre Umkehrung, wenn die Umkehrung der Ladung, des Sinns der Potentialdifferenz, stattfindet, sprechen wohl zu Gunsten der Existenz der Doppelschichten, es fehlt aber die Bewegung des anderen Theiles der Doppelschicht. Es handelt sich auch um Doppelschichten zwischen Metallen und Elektrolyten, bei denen die Einwände, die Herr Billitzer aus seinen Versuchen gegen Helmholtz' Definition der Doppelschicht entnimmt, wohl berechtigt sein können, die aber auch Helmholtz' selbst nicht entgangen sind.

Als einer der treffendsten Beweise für diese Helmholtz'sche Contacttheorie kann die Beeinflussung der Capillaritätserscheinungen bei Flüssigkeiten durch Herbeiführung von Potentialdifferenzen gegen andere sie berührende Flüssigkeiten angesehen werden. Hierauf muss genauer eingegangen werden, wegen der Methoden zu Potentialbestimmungen, die sich aus diesen Beeinflussungen ergeben haben und zu so grosser Bedeutung gelangt sind.

Bereits die einfache Ladung eines Flüssigkeitstropfens, etwa eines Quecksilbertropfens, verringert die Cohäsion der Flüssigkeiten und führt in Folge dessen zu einer Abflachung des Tropfens. Herr König und Herr Quincke haben diese Erscheinung einem eingehenden Studium unterzogen und überhaupt den Zusammenhang zwischen Capillaritätsvorgängen und elektrischen Bewegungen untersucht. Von Herrn Lippmann[1]) aber rühren die Beobachtungen her über die Veränderungen der capillaren Spannung des Quecksilbers, wenn man dieses mit einem Elektrolyt in Berührung bringt und einen Strom durchsendet. Von einem Quecksilberbehälter ging nach unten ein Rohr ab, welches nach dreimaliger Umbiegung von oben in einen anderen Behälter mündete und dort in eine schwache Schwefelsäurelösung tauchte, die sich im Behälter über etwas Quecksilber, das den Boden bedeckte, befand. Das aus dem Quecksilberbehälter stammende Quecksilber endete in dem hochführenden Schenkel in einer Kuppe, die capillar deprimirt war. Durch Heberwirkung gelangte andererseits auch die Säurelösung in dieses Rohr, so dass sie die Quecksilberkuppe bedeckte. Wurde nun von den Polen eines galvanischen Elementes ein Draht in das Quecksilber des Säurebehälters, der andere in das des Quecksilberbehälters getaucht, so dass der Strom aus dem Säurebehälter durch Quecksilber, Säure, die Quecksilberkuppe in den Quecksilberbehälter und weiter ging, und die Kuppe dadurch negativ

[1]) Pogg. Ann. **149**, 546 ff. (1873).

geladen ward, so bemerkte Herr Lippmann, dass diese Kuppe im Rohre tiefer sank, d. h., dass die capillare Spannung des Quecksilbers gegen die Lösung grösser wurde als sie vorher war. Das äusserte sich in einer stärkeren Krümmung der Kuppe, wodurch die stärkere Depression bewirkt wurde. Herr Lippmann hat gezeigt, dass diese Erscheinung auch umkehrbar ist. Nimmt man als Rohr ein nach oben sich erweiterndes und lässt das Quecksilber ansteigen, so dass die Kuppe sich abflacht, die Berührungsfläche mit der Lösung sich vergrössert [1]), so entsteht ein Strom, der entgegengesetzt läuft, wie der vorhin angegebene, nämlich von der Kuppe durch die Lösung zu dem Quecksilber im Säurebehälter, und der festgestellt wird, indem man die beiden Drähte, die zu den Behältern führen, unter Ausschaltung der Stromquelle unmittelbar durch ein Galvanometer mit einander verbindet. Die ganze dabei entwickelte Elektricitätsmenge soll der Vergrösserung der Oberfläche proportional und von der Form unabhängig sein. Durch Versuche fand sich, dass bei einer solchen Vergrösserung, die 1 qm erreichen würde, so viel Elektricität sich entwickeln möchte, dass an 140 mg Wasser damit zersetzt werden könnten. Löst man die Verbindung der Drähte, führt den Draht, der aus dem Säurebehälter geht, zur Erde und lässt den anderen Draht frei enden, so zeigt sich der letztere, wenn man das Quecksilber in den weiteren Theil des Rohres steigen lässt, negativ geladen. Zugleich ist die Depression an sich grösser als im voraufgehenden Fall. Alle diese Erscheinungen kehren den Sinn um, wenn man das Quecksilber im Rohre sinken lässt, so dass sich die Berührungsfläche verkleinert.

Ungemein eingehende Untersuchungen hat dann Herr A. König [2]) angestellt. Wegen der Methode muss ich auf die Abhandlung verweisen. Das Potential der zur Lösung führenden Elektrode wurde constant gehalten und entsprach dem doppelten Potential der (positiven) Kupferelektrode im Daniell'schen Element, wenn die (negative) Zinkelektrode zur Erde abgeleitet ist. Das Potential an der Quecksilberkuppe konnte von — 1,00 bis + 0,86 Daniell variirt werden. Es wurden verschiedene Lösungen benutzt und in verschiedener Concentration. Gemessen wurde unmittelbar die Krümmung der Quecksilberkuppe nach einer von Helmholtz angegebenen Methode mittelst seines Ophthalmometers. Daraus konnte mit Poisson'schen Formeln die Capillaritätsspannung berechnet werden. Ich führe einige der Versuchsreihen an, in denen die specifische Cohäsion des Quecksilbers in absolutem Maasse angegeben ist, also in $cm^3 sec^{-2}$ $\left(\frac{H}{2}\frac{1}{\varrho_1 - \varrho_2}\right.$, dieses Werk, Bd. II, S. 47 ff.$\left.\right)$, indem ich als Beispiele zwei Säuren (eine Halogensäure und eine Sauerstoffsäure), eine Lauge und zwei den Säuren entsprechende Salze wähle.

[1]) Lippmann stellt fest, dass es sich dabei um das „weitere Auseinandertreten der bereits benetzten Theile" handelt. — [2]) Wiedem. Ann. 16, 1 ff. (1882).

Potential an der Hg-Kuppe	Hg in Chlorwasserstoffsäurelösung (5 Proc. Gehalt an käuflicher Säure)	Hg in Schwefelsäurelösung (1 Proc.)	Hg in Natronlauge (spec. Gew. 1,05)	Hg in Natriumchlorid (concentrirt)	Hg in Natriumsulfat (concentrirt)
	Specifische Cohäsion	Specifische Cohäsion	Specifische Cohäsion	Specifische Cohäsion	Specifische Cohäsion
− 1,00	69,47	—	44,29	—	52,31
− 0,83	72,59	—	47,10	—	60,55
− 0,66	72,76	—	53,33	—	66,67
− 0,48	74,29	—	56,62	58,88	71,62
− 0,31	75,17	—	62,89	64,16	73,43
− 0,14	75,54	—	68,32	73,95	73,77
0,00	74,29	72,09	69,47	80,67	74,29
− 0,09	—	73,95	71,93	80,88	75,17
− 0,17	73,10	—	74,47	83,13	75,54
+ 0,26	—	74,48	75,00	83,13	75,76
− 0,34	72,73	72,27	—	81,54	77,94
− 0,43	—	69,18	71,93	81,54	70,67
− 0,52	66,94	68,46	—	80,46	67,21
+ 0,60	—	62,89	—	79,41	62,12
− 0,69	—	58,87	—	76,65	59,84
+ 0,77	—	52,31	71,31	73,10	58,04
− 0,86	—	50,41	70,69	69,04	48,13

Man sieht, wie in allen Fällen die Cohäsion erst ansteigt bis zu einem Maximum, das zwischen dem Potentialbetrag am Meniscus + 0,17 und + 0,26 liegt, so dass die Potentialdifferenz gegen die Lösung sein würde 1,83 bis 1,74, und dann wieder stetig fällt. Die Cohäsion hat hiernach bei einer gewissen Potentialdifferenz des Meniscus gegen die Flüssigkeit einen höchsten Betrag und fällt dann sowohl mit steigender Potentialdifferenz als mit fallender. Dieser höchste Betrag, sowie das Abfallen zu beiden Seiten hängen naturgemäss von der Flüssigkeit ab, mit der das Quecksilber in Berührung ist.

Ueber die Abhängigkeit vom Procentgehalt der Lösung scheint sich nichts voraussagen zu lassen. In Schwefelsäurelösung war der Gang der Cohäsion immer der nämliche, ob man eine $^1/_{10}$- oder 1- oder 5 proc. Lösung nahm. In Salpetersäurelösung dagegen fand er sich für eine 5 proc., entgegengesetzt dem für eine 1 proc. Lösung.

Helmholtz [1]) nimmt nun zur Erklärung dieser elektrischen Beeinflussung an, dass überhaupt an der Berührungsstelle zwischen Flüssigkeit und Quecksilber eine elektrische Doppelschicht entsteht und sagt: „Jede elementare Elektricitätsmenge in einer solchen Doppel-

[1]) Wissenschaftl. Abh. 1, 923 ff.

schicht wird abgestossen von den benachbarten gleichnamigen Mengen derselben Schicht, angezogen durch die entgegengesetzten der anderen Schicht. Da aber die Theile der eigenen Schicht näher sind als die gleich grossen der entgegengesetzten und näher der tangentialen Richtung der Fläche liegen, so wird die Abstossung in Richtung der Fläche die Anziehung überwiegen, und in jeder mit einer Doppelschicht belegten Fläche muss die elektrostatische Kraft eine Dehnung der Fläche hervorzubringen streben. Wenn also die nicht elektrisirte Fläche eine capillare Contractionskraft von gewisser Grösse hat, so wird die mit einer Doppelschicht beladene Fläche eine Verminderung der capillaren Spannung zeigen müssen."

Also an sich muss Quecksilber in Berührung mit einer Lösung eine geringere Cohäsion zeigen als frei an Luft grenzend, weil durch die Contactkraft die Doppelschicht sich ausbildet. Wird nun ein Strom hindurchgesandt, dass er seinerseits an der Berührungsfläche eine Doppelschicht hervorruft, und ist der Strom so gerichtet, dass diese neue Doppelschicht der bestehenden entgegenwirkt, so muss die Cohäsion steigen, und zwar so lange, bis die neue Doppelschicht die frühere neutralisirt hat, so dass die Fläche überhaupt ungeladen ist. Lassen wir dann die Potentialdifferenz am Meniscus gegen die Flüssigkeit noch weiter steigen, so tritt der Einfluss der neuen Doppelschicht hervor und nun muss die Cohäsion wieder fallen. Die Cohäsion muss auch gleich von vornherein fallen, wenn der Strom so gerichtet ist, dass die von ihm hervorgerufene Doppelschicht mit der schon bestehenden gleichgerichtet ist. Dass aber Ströme an der Grenze zweier differenter Leiter Doppelschichten hervorrufen können, werden wir später sehen.

Herr Lippmann schon hat eine Theorie der Erscheinung gegeben. Die Helmholtz'sche ist folgende. Sei T die Kraft, mit welcher die Spannung der Fläche an der Längeneinheit der Begrenzung der Kuppe wirkt, so giebt nach der Capillaritätstheorie $T d S$ die Arbeit bei der Dehnung der Fläche S der Kuppe um $d S$. Ist ferner P_Q das Potential des Quecksilbers an der Fläche des Meniscus, K_Q die galvanische Constante des Quecksilbers, und bedeuten P_L, K_L die gleichen Grössen für die Lösung an der Berührungsfläche mit der Kuppe, so ist die Arbeit, um an der Kuppe die Elektricitätsmenge $+ de$ und an der Lösungsfläche die Menge $- de$ der Doppelschicht zuzuführen $[P_Q - K_Q - (P_L - K_L)] de$. Also haben wir für die ganze Arbeit

$$2) \qquad d W = T d S + [P_Q - K_Q - (P_L - K_L)] de.$$

Es wird nun angenommen, dass die Substanzen zu beiden Seiten der Berührungsfläche sich wie ein Condensator verhalten. Ist dann σ die Ladung der Flächeneinheit, die Flächendichte der Elektricität, so kann gesetzt werden $e = \sigma S$, so lange wenigstens man sich nicht in der Randlinie der Flächen befindet. Damit wird dann

3) $$dW = \big[T + \sigma[P_Q - K_Q - (P_L - K_L)]\big] dS + S[P_Q - K_Q - (P_L - K_L)]\, d\sigma.$$

Weiter wird aus Herrn Lippmann's Nachweis, dass es sich hier um umkehrbare Vorgänge handelt, geschlossen, dass diese Arbeit W auch aufgefasst werden kann als solche conservativer Kräfte, so dass sie nur von σ und S abhängt und ihre Aenderung, wenn von einem Zustande zu einem anderen übergegangen wird, nicht von dem Wege, auf dem der Uebergang stattfindet, bestimmt ist. Man hat dann

4) $$\frac{\partial[T + \sigma(P_Q - K_Q - P_L + K_L)]}{\partial \sigma} = \frac{\partial S(P_Q - K_Q - P_L - K_L)}{\partial S}.$$

Indem nun die Grössen P nicht von σ und die K weder von S noch von σ abhängen können, wird für

5) $$P_Q - P_L = A, \quad \frac{\sigma}{S} = \varepsilon,$$

6) $$\frac{\partial T}{\partial \varepsilon} = -\sigma \frac{\partial A}{c\,\varepsilon},$$

und da T und A beide nicht von S abhängen, erhält man zuletzt

7) $$\frac{\partial T}{\partial A} = -\sigma.$$

Die Helmholtz'sche Gleichung setzt also die Beziehung zwischen der Cohäsion und der Potentialdifferenz an der Berührungsfläche fest. Differenzirt man nach A, so kommt

8) $$\frac{\partial^2 T}{\partial A^2} = -\frac{\partial \sigma}{\partial A},$$

was die von Herrn Lippmann aufgestellte Beziehung ist. Es folgt aber aus der Helmholtz'schen Gleichung sofort, dass, wenn $\frac{\partial T}{\partial A} = 0$ sein soll, $\sigma = 0$ sein muss, d. h. ein Grenzwerth für die specifische Cohäsion tritt ein, sobald die Berührungsflächen ungeladen sind. Da ferner A dasselbe Zeichen hat wie σ, so ist $\frac{\partial T}{\partial A}$ im Uebrigen stets negativ, ob σ positives oder negatives Zeichen hat, d. h. abgesehen vom Grenzwerth kann die Cohäsion mit wachsendem Potential nur fallen.

Wie schon bemerkt, beruht auf dieser Erscheinung und ihrer Theorie die Methode der Potentialbestimmung mittelst des Capillarelektrometers. Helmholtz hat noch einen weiteren Schluss gezogen, der für die Ausbildung dieser, in gewissen Fällen einzig sicheren, Methode von grosser Wichtigkeit geworden ist, indem er zu der Einführung der, übrigens in den Grundzügen von W. Thomson herrührenden, Potentialbestimmung mittelst Tropfelektroden geführt hat. Thut man Quecksilber in eine unten offene Röhre, in der es sich zunächst hängend erhalten soll und bringt die untere Kuppe mit einer

Flüssigkeit in Berührung, so entsteht die Doppelschicht und das Quecksilber erhält eine Ladung. Lässt man nun das Quecksilber in die Flüssigkeit tropfen, so jedoch, dass das Tropfen unmittelbar an der Berührungsfläche beginnt, so nimmt jeder Tropfen etwas von der Ladung, welche zuerst entstanden war, mit, und so entladet sich das Quecksilber in der Röhre allmählich ganz und nimmt das Potential der Flüssigkeit an. Zwar streben die Berührungskräfte immer und immer wieder die Doppelschicht und damit die besondere Ladung des Quecksilbers wieder herzustellen, aber die fallenden Tropfen schaffen die Ladung immer wieder fort, und wenn die Tropfen nur hinlänglich schnell auf einander folgen, kommt keine Ladung mehr zu Stande. Das hinlänglich schnell ist mit Bezug auf die Bildung der Doppelschicht durch die Molecularkräfte zu verstehen, welche erfahrungsmässig eine gewisse Dauer beansprucht. Die Tropfen fallen zuletzt auch unelektrisch ab, und das Quecksilber muss das Maximum seiner Cohäsion erreicht haben. Herr König hat diese Entladung der Kuppe durch Tropfen unmittelbar nachgewiesen, ebenso, dass dabei die Cohäsion des Quecksilbers bis zu ihrem Höchstbetrag in der betreffenden Flüssigkeit ansteigt. Ein weiterer Nachweis ist von Herrn Paschen geliefert, auf dessen Untersuchungen, die Contactpotentiale betreffend, noch oft zurückzukommen sein wird.

Die Theorie des Herrn Warburg kann erst später dargelegt werden.

b) Contactkräfte zwischen Metallen. Volta'sches Spannungsgesetz.

Zwischen Metallen kann der Erfahrung nach allein durch galvanische Potentialdifferenzen in keiner Weise ein galvanischer Strom hervorgebracht werden [1]). Die Kräfte halten sich hier das Gleichgewicht, und es müssen mindestens Wärmeströme hinzukommen, um das Gleichgewicht aufzuheben, was eben Ungleichheiten der Temperatur erfordert. Aus der Helmholtz'schen Grundgleichung 1) folgt hiernach für einen überall gleich temperirten Kreis von Metallen an jeder Stelle, namentlich an jeder Berührungsstelle zweier Metalle, die durch die Indices c, z charakterisirt sind,

$$9_1) \qquad P_c - K_c = P_z - K_z$$

oder

$$9_2) \qquad P_z - P_c = K_z - K_c.$$

Es ist also die Contact-Potentialdifferenz gleich der Differenz der galvanischen Constanten der beiden in Berührung befindlichen Metalle.

---

[1]) Vergleiche über das allein aus Metallen, Platin, Quecksilber, Magnesium bestehende Element von Perry und Ayrton die Untersuchungen von v. Obech (Pogg. Ann. 7, 300 [1876]) und Grossens (Wiedem. Ann. 16, 551 [1882]), wonach es sich um einen Thermostrom handelt.

nehmen wir noch ein drittes Metall, das durch p charakterisirt sein soll, und bringen es in Berührung mit c und mit s, so muss auch sein

$$P_c - P_p = K_c - K_p, \quad P_p - P_s = K_p - K_s.$$

Also zugleich mit 9_2)

$$(P_s - P_c) + (P_c - P_p) + (P_p - P_s) = 0.$$

In dieser Gleichung aber, die ja beliebig ausgedehnt werden kann, ist das Volta'sche Spannungsgesetz enthalten. Wir bezeichnen, wie früher, die elektromotorische Kraft zwischen zwei Körpern K_m, K_n durch das Symbol

$$P_m - P_n = K_m | K_n.$$

Wir werden diese Grösse stets positiv rechnen, wenn der durch diese Kraft etwa verursachte Strom positiver Elektricität im äusseren Drahtkreis von dem Körper n zu dem m gerichtet ist, falls nicht das Entgegengesetzte ausdrücklich gesagt wird. Man hat aber nach dem Volta'schen Spannungsgesetz der Metalle

$$K_1 | K_2 + K_2 | K_3 + \cdots + K_{x-1} | K_x + K_x | K_1 = 0.$$

Nach der Thomson-Clausius'schen Theorie der Contactelektricität ist das Spannungsgesetz der Metalle eine Folge des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Wenn nämlich die Temperatur in allen Theilen eines metallischen Kreises den gleichen Werth hat, fallen in Formel 39) auf S. 364, die ja den zweiten thermodynamischen Hauptsatz zum Ausdruck bringen sollte, die Integrale sämmtlich fort, und es bleibt

$$\Pi_{12} + \Pi_{23} + \cdots + \Pi_{x-1\,x} + \Pi_{x1} = 0.$$

Die Grössen Π aber, die Peltier-Wärmen, stellen nach der Thomson-Clausius'schen Theorie, mechanisch gemessen, unmittelbar auch die Contactkräfte für die Elektricitätseinheit dar. Also ist auch deren Summe Null.

In der Planck'schen Theorie sind die Π nicht den elektromotorischen Kräften gleich zu setzen, vielmehr sind sie von ihnen nach den Gleichungen 54), 55) auf S. 369 verschieden. Gleichwohl ist das in Gleichung 56) ebenda enthaltene Spannungsgesetz auch in dieser Theorie eine Folge des zweiten Hauptsatzes. In der von mir dargelegten Theorie der Thermoelektricität ergiebt sich ebenfalls das Spannungsgesetz, aber als Folge des Princips der kleinsten Wirkung, welches jedoch dem zweiten Hauptsatz entsprechen sollte. Die kinetischen Theorien endlich, z. B. von Riecke und von Drude, leiten das Spannungsgesetz selbstverständlich ohne Bezugnahme auf den zweiten Hauptsatz ab, eben als kinetische Theorien, die ja selbst den zweiten Hauptsatz ergeben sollten.

Jedenfalls ist das Spannungsgesetz der Metalle eines der sichersten, die wir in der Elektricitätslehre haben, mag sein Ursprung sein, welcher er wolle.

Es ist nun von den Contactkräften der Metalle selbst zu sprechen. So einfach die Bestimmung dieser Kräfte scheint, so schwierig ist sie gleichwohl, wegen der grossen Fülle von Einflüssen, denen diese Bestimmung unterliegt. Und die Schwierigkeiten sind hier so gross, dass trotz des massenhaften Beobachtungsmaterials, welches schon vorliegt, die Ansichten über die Deutung, die den Ergebnissen zu unterstellen ist, nach entgegengesetzten Richtungen gehen. In seinem Bericht über Berührungselektricität vor der 68. Versammlung der deutschen Naturforscher und Aerzte sagt Herr Nernst[1]): „Ueber die wahren Potentialdifferenzen zwischen zwei verschiedenen Metallen, über den Mechanismus der Stromerzeugung in metallischen Thermoketten sowie in thermomagnetischen Platten besteht noch völliges Dunkel." Dieses Dunkel ist auch in den acht Jahren, seitdem dieses gesprochen wurde, nicht gelichtet. Wir haben, abgesehen von den Hypothesen von Helmholtz und Clausius, eigentlich nichts, woran man sich mit einiger Sicherheit halten könnte. Versuche, auch die Metalle der Ionentheorie zu unterwerfen, die wir zum Theil schon kennen, zum Theil noch kennen lernen werden, haben zu annehmbaren Ergebnissen noch nicht geführt. So wird von einer Partei die Potentialdifferenz zwischen Metallen auch bei gleicher Temperatur als zweifellos vorhanden betrachtet. Eine andere Partei dagegen bestreitet die Existenz einer solchen elektromotorischen Kraft bei wirklich reinen Metalloberflächen, und bei absoluter Berührung der Metalle als solcher ganz und gar und nimmt an, dass es sich in allen Fällen um Potentialdifferenzen höchstens zwischen Metallen und den Schichten handelt, welche die Metalle stets und unausweichlich bedecken, wie Oxydhäute, verdichtete Gase und verdichtete Feuchtigkeit u. s. f.[2]). Nach den letzteren sind es nicht physikalische Kräfte, welche die Potentialdifferenz hervorbringen, sondern chemische, und Herr Exner, der sie wesentlich in Oxydirung der Metalle sah, hat sich sogar bemüht, nachzuweisen, dass diese Differenz aus den Verbrennungswärmen der Metalle sich unmittelbar berechnen lässt. Das Wesentliche soll sein, dass Potentialdifferenzen nur entstehen können, wenn mindestens Elemente mit zusammengesetzten Körpern sich berühren, oder chemisch gegen einander nicht indifferente. Noch neuerdings hat Herr Christjansen[3]) durch eingehende Experimente nachzuweisen gesucht, dass es zur Herstellung einer Potentialdifferenz zwischen Metallen der Gegenwart von Sauerstoff oder überhaupt eines chemisch eines der Metalle angreifenden Gases bedarf. Ich theile einige der wichtigsten Ergebnisse mit. Es wurde bestimmt die Potentialdifferenz von Zinkamalgam und Quecksilber gegen Kohle:

---

[1]) Abdruck des Berichtes in Wiedem. Ann. Bd. 58, Heft 8 (1896). — [2]) Ich verweise auf die historische, sehr eingehende Darlegung des Herrn Ostwald, der offenbar der letzteren Partei angehört, in seinem interessanten Werke Elektrochemie, siebzehntes Capitel, Leipzig, Veit u. Comp. 1896. — [3]) Wiedem. Ann. 56, 444 ff. (1895); 57, 682 ff. (1896); 62, 545 ff. (1897).

Hg	Zn Hg, g Zn auf 1000 Hg	Umgebendes Gas: Wasserstoff		Luft		Sauerstoff	
		Potentialdifferenz gegen Kohle					
Hg	1	0,15	0,21	0,19	1,01	0,16	1,01
Hg		0,14		0,32		0,21	
Hg	½	0,18	0,12	0,18	0,61	0,28	0,94
Hg		0,14		0,28		0,37	
Hg	¼	0,12	0,15	0,19	0,47	0,31	1,01
Hg		0,12		0,19		0,31	
Hg	⅛	0,17	0,16	0,19	0,30	0,31	0,82
Hg		0,14		0,19		0,37	
Hg	1/16	0,14	0,17	0,13	0,24	0,21	0,56
Hg		0,12		0,17		0,28	

Im Mittel ergeben sich hieraus als Potentialdifferenzen gegen Kohle für Hg in

Wasserstoff	Luft	Sauerstoff
0,14	0,20	0,27

Zinkamalgam von 1/16 bis 1 g. Zink auf 1000 g Quecksilber zeigt in Wasserstoff fast dieselbe Potentialdifferenz wie Quecksilber, nämlich 0,16. Dagegen geht diese Differenz in Luft von 0,24 bis 1,01 und in Sauerstoff von 0,56 bis 1,01. Demnach wäre die Potentialdifferenz Hg | Zn am. in Wasserstoff fast Null, in Luft würde sie von 0,02 bis 0,81, in Sauerstoff von 0,29 bis 0,74 steigen. Daraus zieht aber Herr Christjansen den Schluss, dass die Anwesenheit des Sauerstoffs entscheidend ist. Zu entsprechenden Annahmen hinsichtlich des Sauerstoffs führt ihn die Untersuchung des Verhaltens von Cadmium-, Blei- und Zinnamalgam. Später wird gezeigt, dass Chlorwasserstoffsäure eine ähnliche Wirkung hat. Die Potentialdifferenz des Quecksilbers gegen Kohle betrug in der Umgebung von HCl im Durchschnitt 0,28. Für die Potentialdifferenz der Amalgame gegen Kohle fand sich:

4 Pb + 1000 Hg	4 Sn + 1000 Hg	4 Cd + 1000 Hg
0,70	0,61	0,78

0,14 Na + 1000 Hg	0,31 K + 1000 Hg
1,77	1,77

Man sieht deutlich, wie die Potentialdifferenz von der chemischen Einwirkung auf das betreffende Metall abhängig ist.

Herr Wesendonck[1]) hat indessen gewichtige Einwände erhoben gegen die Beweiskraft der Christjansen'schen Versuche für seine Folgerungen. Jedenfalls ist auch durch diese Versuche nichts entschieden. Dass die Umgebung der Metalle auf ihre Potentialdifferenzen von grossem Einfluss ist, war schon lange bekannt, und ist auch von Schulze-Berge nachgewiesen. Voraussichtlich wird der Mittelweg der richtige sein, dass die Contactelektricität der Metalle physikalischen und chemischen Einflüssen ihre Entstehung verdankt. Diejenigen Forscher, welche die thermoelektromotorischen Kräfte für identisch mit den Contactkräften halten und sie durch die Peltier-Wärmen bestimmen, kommen zu Ergebnissen, die ausserordentlich von denen unmittelbarer Ermittelung mittelst des Elektrometers abweichen und damit zu der Ansicht, dass in der That die letzteren nicht die eigentlichen Contactkräfte zwischen reinen Metallen sind, sondern anderen Ursachen ihre Entstehung verdanken, die auf dem Gebiete chemischer Wirkung liegen können. Herr Nernst war 1896 anscheinend dieser Ansicht nicht, denn er weist die Edlund'sche Methode, die Contactpotentialdifferenz aus der Peltier-Wärme durch Gleichsetzung mit ihr zu ermitteln, zurück, indem er sagt, aus der Thomson'schen Gleichung, S. 352, würde dann folgen, dass diese Potentialdifferenz der absoluten Temperatur proportional sein muss, „was im völligen Gegensatz zu den Ergebnissen des Versuches sich befindet". Wie das letztere gemeint ist, erhellt aus den Angaben S. 352 ff. Auch Herrn Planck's Theorie des Thermostromes enthält keine Gleichheit zwischen Contactkraft und Peltier-Wärme (S. 369), ebenso nicht die hier dargelegte (S. 395). Gleichwohl darf man nichts als sicher hinstellen. Und darin muss man Herrn Ostwald beipflichten, dass es im höchsten Grade auffallend sein muss, wenn eine so bestimmte physikalische Grösse wie die Contactkraft es sein soll, elektrometrisch gemessen, sich so ausserordentlich verschieden und von so vielen zufälligen Umständen abhängig ergiebt, der Art, dass wir noch jetzt nach den Bemühungen eines Jahrhunderts noch keine Methode kennen, die eine gesicherte Bestimmung gewährte.

Nur nach einer Richtung hin stimmen die Angaben verschiedener Forscher, wenigstens annähernd, mit einander überein, nämlich in Bezug auf die Folge der Metalle in der (elektrometrischen) Spannungsreihe. Soll ein Metall mit den ihm voraufgehenden Metallen allein durch Contact negativ, mit den nachfolgenden positiv elektrisch werden, so lautet diese Reihe nach Pfaff:

Zink, Cadmium, Zinn, Blei, Wolfram, Eisen, Wismuth, Antimon, Kupfer, Silber, Gold, Uran, Tellur, Platin, Palladium.

Doch sind auch Abweichungen vorhanden; nach fast allen anderen Beobachtern käme Blei vor Zinn, nach Seebeck Wismuth vor

[1]) Wiedem. Ann. 58, 411 ff. (1896).

Antimon u. s. f. Mit dem Abstand der Metalle in der Reihe wächst ihre Potentialdifferenz. Vergleicht man mit dieser galvanischen Spannungsreihe die von Seebeck für die thermoelektrischen Spannungen aufgestellten, von der ich nur einen Theil hinschreibe:

+ Tellur, Antimon, Arsen, Eisen, Stahl, Cadmium, Zink, Silber, Gold, Kupfer, Zinn, Blei, Platin, Palladium, Kobalt, Nickel, Wismuth —,

und welche freilich nur besagt, dass der Thermostrom durch die wärmere Löthstelle von dem nachfolgenden Metall zu dem vorhergehenden fliesst, so hat sie selbst, wenn man sie umkehren wollte, kaum eine Aehnlichkeit mit der elektrometrischen Reihe. Wir finden in dieser Antimon und Wismuth unmittelbar auf einander folgend, in jener fast durch die ganze Reihe getrennt, der grossen (fast grössten, die wir kennen) thermoelektrischen Spannung zwischen diesen beiden Metallen entspricht eine fast verschwindende elektrometrische u. s. f.

Ungemein sorgfältige elektrometrische Spannungsbestimmungen rühren von R. Kohlrausch her und sind in alle Lehrbücher übergegangen, zur Versinnbildlichung der Spannungsreihe und des Spannungsgesetzes führe ich nur einige Zahlen an:

Zn|Au,	Zn|Pt,	Zn|Ag,	Zn|Cu,	Zn|Fe,
112,7	107,0	105,6	100	74,7

Die Folge entspricht der Pfaff'schen Reihe. Bildet man die Differenzen der vier ersten Zahlen gegen die letzte, so erhält man

	Fe|Cu	Fe|Ag	Fe|Pt	Fe|Au
berechnet . . .	25,3	30,9	32,3	38,0
beobachtet . . .	31,9	29,8	32,3	39,7

Beobachtung und Berechnung stimmen leidlich, nur die Zahlen für Fe|Cu weisen eine grössere Differenz auf. Auch die Versuche von Hankel bestätigen das Spannungsgesetz durch elektrometrisch gemessene Potentialdifferenzen. So fand er für die Spannungsdifferenz Zn|Fe die Zahl + 84 und aus den Spannungsdifferenzen Zn|Pb = + 44, Pb|Sn = + 7, Sn|Fe = 33 ergiebt sich durch Addition ebenfalls 84. Das Spannungsgesetz besagt, dass die Spannung zweier Metalle gegen einander sich unverändert durch beliebige zwischengeschaltete andere Metalle fortpflanzt [1]). Es stammt bekanntlich von Volta, uns interessirt es wesentlich als Ausfluss auch des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik.

c) Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Elektrolyten, Poggendorff's elektromotorisches Gesetz.

Auch für die Potentialdifferenzen zwischen Metallen und Flüssigkeiten sind in den älteren Bestimmungen erhebliche Unterschiede und

[1]) Es handelt sich nicht um Bestätigung des Spannungsgesetzes, welches durch die Stromabwesenheit mit ganz anderer Sicherheit nachgewiesen wird, sondern darum, dass die Bestätigung mit elektrometrisch gemessenen Kräften gewonnen wird.

Widersprüche vorhanden. So sind, wenn die Potentialdifferenz Zn|Cu = 100 gesetzt wird, die Potentialdifferenzen M|H_2O eines Metalls gegen Wasser:

Metall	Al	Zn	Cd	Sn	Au	Bi	Fe	Cu	Sb	Pa	Ag	Pt
Nach Hankel .	+ 12	+ 16	+ 11	— 4	— 3	+ 3	— 9	— 9	— 10	— 4	— 8	— 11
„ Gerland	—	— 62	—	—	—	—	—	— 33	— 34	—	— 17	— 45

Für Zn|H_2O stimmen die Zahlen gar nicht überein, für die anderen Metalle nur dem Zeichen nach. Nach Ayrton und Perry sollen fast alle Metalle gegen Wasser positiv elektrisch sein. Erst die neue Methode der Tropfelektroden, deren Theorie schon dargelegt ist, scheint einwandfreiere Ergebnisse zu liefern. Eine grosse Zahl von Untersuchungen nach dieser Methode verdanken wir Herrn Ostwald[1]). Es kamen 11 wässerige Lösungen in je drei Concentrationen zur Verwendung zu 1 Grammmolekel in 1 Liter, 10 Liter, 100 Liter oder in 2, 20, 200 oder in 3, 30, 300 Liter zur Verwendung. Ich führe nur zwei Beispiele an, für eine Halogenwasserstoffsäure und für eine Sauerstoffsäure:

Metall M	Chlorwasserstoffsäure			Schwefelsäure		
	1 Liter	10 Liter	100 Liter	2 Liter	20 Liter	200 Liter
	Potentialdifferenz M|HCl in Millivolt			Potentialdifferenz M|H_2SO_4 in Millivolt		
Zn	— 584	— 652	— 676	— 666	— 708	— 700
Cd	— 279	— 282	— 272	— 272	— 303	— 297
Sn	— 19	— 50	+ 33	— 66	— 104	— 95
Pb	— 8	— 33	— 43	— 89	— 111	— 98
Fe	+ 80	+ 10	— 60	+ 5	— 66	— 108
Cu	+ 305	+ 367	+ 414	+ 408	+ 369	+ 364
Bi	+ 373	+ 367	+ 416	+ 408	+ 380	+ 430
Sb	+ 459	+ 417	+ 334	+ 430	+ 358	+ 308
Ag	+ 528	+ 536	+ 548	+ 675	+ 657	+ 638
Hg	+ 529	+ 525	+ 553	+ 813	+ 781	+ 783

Das Zeichen — + bedeutet, dass das Metall in Berührung mit der Flüssigkeit elektroskopisch negativ bezw. positiv elektrisch erscheint. Ausser in diesen Flüssigkeiten wurden die gleichen Metalle untersucht in Lösungen von HBr, HJ, HNO_3, H_3PO_4, HCOOH, CH_3COOH, C_2H_3COOH, $C_2H_4O_2$, $C_6H_5SO_2OH$. Die beiden ersten Metalle waren in allen Fällen negativ gegen die Flüssigkeit, die beiden folgenden wenig-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 583 ff. (1887).

stens in vielen Fällen. Alle sechs weiteren Metalle waren in allen elf Flüssigkeiten mit nur sehr wenigen Ausnahmen positiv. Im Uebrigen sind auch die Zahlen selbst in diesen Flüssigkeiten nicht übermässig verschieden von einander. Herr Ostwald bildet deshalb eine Mittelreihe für jedes Metall in allen Flüssigkeiten und findet so

Zn	Cd	Sn	Pb	Fe	Cu	Bi	Sb	Ag	Hg	
− 0,7	− 0,3	0,0	0,0	0,0	+ 0,35	+ 0,4	+ 0,3	+ 0,5	+ 0,8	Volt.

„Das ist ein Ausdruck der „Spannungsreihe" in wässerigen Lösungen, welche im Grossen und Ganzen von der Natur der letzteren nur in secundärer Weise beeinflusst war, wenigstens so lange nur einigermaassen analoge Stoffe, d. h. solche, welche ähnliche Reactionen auf die Metalle ausüben, in Betracht kommen." Gleichwohl sind Unterschiede nach der Art der Säure vorhanden, auf die Herr Ostwald im Einzelnen hinweist.

Der Zusammenhang mit der Concentration ist ein schwankender, im Allgemeinen „rücken die Zahlen mit steigender Verdünnung nach der positiven Seite". Doch finde ich in den Beobachtungen für diese Behauptung keine Stütze. Für Zink und Antimon rücken fast in allen Fällen die Zahlen mit wachsender Verdünnung nach der negativen Seite. Cadmium verhält sich ähnlich, wenn auch nicht so ausgesprochen wie Zink. Bei den meisten der anderen Metalle ist ein Rücken der Zahlen nach der negativen Seite fast so häufig wie nach der positiven. Das würde darauf führen, dass die Behauptung von Perry und Ayrton doch nicht zutreffen dürfte, und dass die Metalle gegen Wasser bald positiv, bald negativ sind.

Mit diesen Versuchen in hinreichendem Einklang stehen die von Herrn Paschen[1]) nach der von ihm besonders ausgebildeten Tropfelektrodenmethode ausgeführten. So findet auch er Quecksilber in HCl und H_2SO_4 positiv und zwar in der Grössenordnung mit Herrn Ostwald nahe übereinstimmend. In beiden Fällen nimmt die Potentialdifferenz mit wachsender Concentration zu, ebenfalls wie bei Herrn Ostwald. Für H_2SO_4 lauten die Zahlen

Spec. Gew.	1,006	1,105	1,123	1,170	1,190	1,297	1,580	1,836
Potentialdiff.	0,696	0,792	0,816	0,859	0,871	0,950	1,141	1,341

Ueberhaupt kommt Herr Paschen zu dem Schluss, dass die elektromotorische Kraft der Metalle gegen hinreichend verdünnte Lösungen nur vom Anion der Lösung, nicht vom Kation abhängt. Ich führe die für Chloride gegebene Zusammenstellung mit Quecksilber, Zink und Blei als Elektroden an:

[1]) Insbesondere Wiedem. Ann. **43**, 568 ff. (1891), jedoch auch in mehreren Abhandlungen in Bd. 40 und 41.

Lösung von	Quecksilber Concentrationen 1 g-mol auf			Zink Concentrationen 1 g-mol auf			Blei Concentrationen 1 g-mol auf		
	1 l	10 l	100 l	1 l	10 l	100 l	1 l	10 l	100 l
	Elektromotorische Kraft +			Elektromotorische Kraft —			Elektromotorische Kraft [1]) —		
HCl . . .	0,560	0,551	0,584	0,560	0,610	0,642	0,038[2])	0,006	0,018
KCl . . .	0,539	0,554	0,584	0,547	0,575	0,523	0,011	0,075	0,090
NaCl . .	0,556	0,557	0,590	0,512	0,541	0,557	0,068	0,077	0,060
$^1/_2 MgCl_2$.	0,547	0,548	0,580	0,531	0,598	0,516	0,047	0,079	0,066
$^1/_2 BaCl_2$.	0,553	0,553	0,586	0,554	0,583	0,566	0,016[2])	0,064	0,121

Namentlich die Reihe für Quecksilber ist recht beweisend. Gleichfalls bei Quecksilber näherten sich die Zahlen in H_2SO_4 und K_2SO_4, die bei einer Concentration von 1 Mol. auf 2 Liter noch um etwa 0,14 aus einander gingen, bei den Concentrationen von 1 Mol. auf 20 Liter bezw. 200 Liter bis auf 0,10 und weiter bis auf 0,05. Aehnlich liegen die Verhältnisse für Zink und Blei in Schwefelsäure und schwefelsaures Kalium, sowie für die drei Metalle in Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure und in Bromkalium, Jodkalium.

Gleiche Versuche von Herrn Rothmund [3]) beziehen sich auf Quecksilber und mehrere Amalgame.

Für die Potentialdifferenz zweier Metalle in einer Flüssigkeit führe ich nur die sehr eingehenden Untersuchungen von Poggendorff an. Wenn die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes gleich 100 angesetzt wird, soll die Spannung sein [4]):

1. In einer Lösung von 1 Thl. Schwefelsäure (spec. Gew. 1,838) und 49 Thln. Wasser:

Zink | Zinn	40,9	Zinn | Antimon	35,1
Zink | Kupfer	83,1	Wismuth | Quecksilber	36,2
Amalgam. Zink | Cadmium	33,9	Antimon | Quecksilber	34,2
Amalgam. Zink | Zinn	53,1	Queksilber | Platin	23,1
Cadmium | Wismuth	56,8	Zink | Silber	105,3
Eisen | Kupfer	41,7	Amalgam. Zink | Antimon	89,7
Eisen | Antimon	43,7	Amalgam. Zink | Eisen	53,7
Kupfer | Quecksilber	35,6	Cadmium | Quecksilber	93,6
Zinn | Kupfer	41,0	Eisen | Silber	63,0
Kupfer | Silber	21,4	Eisen | Quecksilber	77,3
Cadmium | Eisen	19,1	Kupfer | Platin	60,4

[1]) Die Zahlen sind nur untere Grenzen. — [2]) Die Zahlen sind mit negativem Zeichen zu nehmen. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 1 ff. (1894). — [4]) Es sind mehrere Angaben der gleichen Combination zu Mittelzahlen vereinigt.

2. In einer Lösung von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gew. 1,222) und 9 Thln. Wasser:

Amalgam. Zink | Kupfer . . .	88,2	Kupfer | Platin	61,6
Amalgam. Zink | Platin . . .	149,5		

3. In einer Lösung von 1 Thl. Salzsäure (spec. Gew. 1,113) und 9 Thln. Wasser:

Amalgam. Zink | Kupfer . . .	78,8	Silber | Platin	62,0
Kupfer | Silber	15,2	Amalgam. Zink | Platin . . .	153,7
Kupfer | Platin	75,7		

4. In einer concentrirten Kochsalzlösung:

Amalgam. Zink | Eisen	47,6	Eisen | Silber	33,9
Zink | Eisen	48,0	Kupfer | Platin	67,3
Amalgam. Zink | Kupfer . . .	74,3	Zink | Silber	82,4
Zink | Kupfer	67,2	Zink | Platin	134,6
Eisen | Kupfer	26,0		

5. In einer Lösung von 1 Thl. Aetzkali und 6 Thln. Wasser:

Zink | Eisen	100,3	Wismuth | Palladium	43,4
Zink | Antimon	54,1	Zink | Silber	119,8
Cadmium | Wismuth	35,7	Zink | Platin	125,7
Eisen | Silber	20,1	Cadmium | Palladium	78,8
Antimon | Platin	70,9		

6. In einer Lösung von 1 Thl. Cyankalium und 6 Thln. Wasser:

Zink | Silber	54,5	Wismuth | Platin	28,4
Zink | Kupfer	5,2	Zink | Eisen	96,7
Antimon | Wismuth	22,1	Zink | Wismuth	87,4
Silber | Eisen	42,0	Antimon | Platin	49,2
Kupfer | Wismuth	81,8		

Zu bemerken ist nun, dass die Zahlen nicht etwa die Potentialdifferenzen der Metalle für sich, sondern ihre Potentialdifferenzen innerhalb der Flüssigkeit sind. Da die Combination zweier Metalle und einer Flüssigkeit schon ein galvanisches Element bildet, so sind es die elektromotorischen Kräfte von galvanischen Elementen mit den betreffenden Metallen als Elektroden. Nehmen wir nun an, dass die ganze elektromotorische Kraft bestehe aus der Summe der elektromotorischen Kräfte an den einzelnen Berührungsstellen heterogener Körper und bezeichnen die beiden Metalle mit $M^{(1)}, M^{(2)}$, die Flüssigkeit mit F, so wären die obigen Zahlen die Summen

14) $$M^{(1)}|F + F|M^{(2)} + M^{(2)}|M^{(1)} = A.$$

R. Kohlrausch hat nachgewiesen, dass, wenn man die Potentialdifferenz der Elektroden gegen einander elektrometrisch bestimmt, man dieselbe Zahl erhält, als wenn man die ganze elektromotorische Kraft des Elementes, etwa mittelst des Ohm'schen oder Joule'schen Gesetzes ermittelt, d. h. die galvanometrisch-elektromotorische Kraft ist gleich

der elektrometrischen. Also wären dann die mitgetheilten Zahlen A nicht allein die ganze elektromotorische Kraft der Elemente, sondern zugleich auch die Potentialdifferenzen der Elektroden, d. h. der Metalle in der Flüssigkeit. Bestände nun zwischen Metallen und den Flüssigkeiten das Volta'sche Spannungsgesetz, so müsste $M^{(1)}|F + F|M^{(2)} = M^{(1)}|M^{(2)}$, also $A = 0$ sein. Das ist nicht der Fall. Die Flüssigkeiten gehören mit den Metallen nicht in eine Spannungsreihe. Nun bedeutet aber weiter $M^{(2)}|M^{(1)}$ die Potentialdifferenz der beiden Metalle, diese frei, ausserhalb der Flüssigkeit gedacht. Ist also der Ansatz für die ganze elektromotorische Kraft als Summe der einzelnen elektromotorischen Kräfte an den Berührungsstellen richtig, so muss aus diesem Ansatz das Spannungsgesetz für die freien Metalle sich ebenfalls ableiten lassen. Dieses braucht nur für drei Metalle nachgewiesen zu werden, wie es von Poggendorff geschehen ist. Wir nennen die drei Metalle $M^{(1)}$, $M^{(2)}$, $M^{(3)}$, so haben wir für die drei möglichen Combinationen als ganze elektromotorische Kräfte

$$\begin{aligned} M^{(1)}|F + F|M^{(2)} + M^{(2)}|M^{(1)} &= A^{(12)}, \\ M^{(2)}|F + F|M^{(3)} + M^{(3)}|M^{(2)} &= A^{(23)}, \\ M^{(3)}|F + F|M^{(1)} + M^{(1)}|M^{(3)} &= A^{(31)}. \end{aligned}$$

Nun ist aber selbstverständlich

15) $$\begin{aligned} M^{(1)}|F = -F|M^{(1)}, \quad M^{(2)}|F = -F|M^{(2)}, \\ M^{(3)}|F = -F|M^{(3)}. \end{aligned}$$

Also wäre

$$M^{(1)}|M^{(3)} + M^{(3)}|M^{(2)} + M^{(2)}|M^{(1)} = A^{(12)} + A^{(23)} + A^{(31)},$$

und da die Grössen linker Hand nach dem Spannungsgesetz Null geben sollte sein

$$A^{(12)} + A^{(23)} + A^{(31)} = 0.$$

Diese Gleichung bezeichnet man als das Poggendorff'sche elektromotorische Gesetz; überhaupt müsste man für die elektromotorische Kraft eines Elementes mit wechselnden Elektroden haben

16) $$A^{(12)} + A^{(23)} + A^{(34)} + \cdots + A^{(x-1\,x)} + A^{(x1)} = 0,$$

was eine Art Spannungsgesetz für Elemente mit einer Flüssigkeit ist. Wir benutzen die obigen Angaben zur Bestätigung dieses Gesetzes. Aus den mitgetheilten Zahlen lassen sich für eine Combination von je zwei Metallen aus drei folgende Zusammenstellungen machen.

Metalle in Schwefelsäurelösung:

Zn|Sn + Sn|Cu + Cu|Zn	= 40,9	+ 41,0	— 83,1 = −1,2
Zn|Cu + Cu|Ag + Ag|Zn	= 83,1	+ 21,4	— 105,3 = −0,8
Zn am.|Sn + Sn|Sb + Sb|Zn am.	= 53,1	+ 35,1	— 89,7 = −1,5
Zn am.|Cd + Cd|Fe + Fe|Zn am.	= 33,9	+ 19,1	— 53,7 = −0,7
Cd|Bi + Bi|Hg + Hg|Cd	= 56,8	+ 36,2	— 93,6 = −0,6

Cd|Fe + Fe|Hg + Hg|Cd = 19,1 + 77,8 — 93,6 = + 3,3 (!),
Fe|Cu + Cu|Ag + Ag|Fe = 41,7 + 21,4 — 63,0 = + 0,1,
Fe|Sb + Sb|Hg + Hg|Fe = 43,7 + 34,2 — 77,8 = + 0,1,
Fe|Cu + Cu|Hg + Hg|Fe = 41,7 + 35,6 — 77,8 = — 0,5,
Cu|Hg + Hg|Pt + Pt|Cu = 35,6 + 23,1 — 60,4 = — 1,7.

Metalle in Salpetersäurelösung:

Zn am.|Cu + Cu|Pt + Pt|Zn am. = 88,2 + 61,6 — 149,5 = + 0,3.

Metalle in Salzsäurelösung:

Zn am.|Cu + Cu|Pt + Pt|Zn am. = 78,8 + 75,7 — 153,7 = + 0,8,
Cu|Ag + Ag|Pt + Pt|Cu = 15,2 + 62,0 — 75,7 = + 1,5.

Metalle in Kochsalzlösung:

Zn am.|Fe + Fe|Cu + Cu|Zn am. = 47,6 + 26,0 — 74,3 = — 0,7,
Zn|Fe + Fe|Cu + Cu|Zn = 48,0 + 26,0 — 67,2 = + 6,8 (!),
Zn|Fe + Fe|Ag + Ag|Zn = 48,0 + 33,9 — 82,4 = — 0,5,
Zn|Cu + Cu|Pt + Pt|Zn = 67,2 + 67,3 — 134,6 = — 0,1.

Metalle in Aetzkalilösung:

Zn|Fe + Fe|Ag + Ag|Zn = 100,3 + 20,1 — 119,8 = + 0,6,
Zn|Sb + Sb|Pt + Pt|Zn = 54,1 + 70,9 — 125,7 = — 0,7,
Cd|Bi + Bi|Pd + Pd|Cd = 35,7 + 43,4 — 78,8 = + 0,3.

Metalle in Cyankaliumlösung:

Zn|Ag + Ag|Fe + Fe|Zn = 54,5 + 42,0 — 96,7 = — 0,2,
Zn|Cu + Cu|Bi + Bi|Zn = 5,2 + 81,8 — 87,4 = — 0,4,
Sb|Bi + Bi|Pt + Pt|Sb = 22,1 + 28,4 — 49,2 = + 1,3.

Von complicirteren Combinationen will ich nur eine für Schwefelsäurelösung anführen:

Sn|Cu + Cu|Ag + Ag|Fe + Fe|Hg + Hg|Cu + Cu|Pt + Pt|Hg + Hg|Sb + Sb|Zn am. + Zn am.|Sn = 41,0 + 21,4 — 63,0 + 77,8 — 35,6 + 60,4 — 23,1 — 34,2 — 89,7 + 53,1 = + 8,1.

Nur in drei Fällen also treten grössere Differenzen auf. Im Uebrigen giebt es positive Abweichungen und negative. Das Mittel aller Abweichungen von Null beträgt + 0,5. Da die Combinationen nach Willkür gewählt sind, höchstens dass die zum Abzug zu bringende Kraft immer die grösste war, so ist aus der Mittelzahl lediglich zu schliessen, dass das elektromotorische Gesetz sich gut bewährt und als richtig angenommen werden kann. Die Menge der mitgetheilten Rechnungen entspricht der Wichtigkeit des Gegenstandes.

Im Einzelnen ist noch hervorzuheben, dass amalgamirtes Zink mit Eisen fast dieselbe elektromotorische Kraft giebt wie nicht amalgamirtes, dagegen mit Zinn eine erheblich grössere.

Mit soviel Quecksilber hergestellt, dass sie sich wie Flüssigkeiten bewegten, haben die Amalgame auf ihr Verhalten die Herren Oberbeck und Edler [1]) untersucht, nachdem schon Herr Paschen [2]) solche Ermittelungen angestellt hatte. Es wurden die elektromotorischen Kräfte gegen Quecksilber in verschiedenen Flüssigkeiten untersucht. Ich führe die Zahlen für Hauptflüssigkeiten an, die alle wässerige Lösungen waren. Die Amalgame enthielten gegen 1 bis 2 Proc. vom Metall:

Lösungen		Amalgame von *M*				
		Zink	Cadmium	Zinn	Blei	Wismuth
Substanz	Dichte	Elektromotorische Kräfte M|Hg in Volt				
Chloride						
$NaCl$	1,082	1,121	0,756	0,587	0,563	0,257
KCl	1,098	1,126	0,752	0,609	0,562	0,329
$ZnCl_2$	1,104	1,025	0,757	0,647	0,527	0,258
$CdCl_2$	1,075	—	0,698	0,597	0,565	0,231
Sulfate						
Na_2SO_4	1,116	1,361	0,935	0,873	0,801	—
K_2SO_4	1,070	1,394	0,961	0,877	0,975	—
$ZnSO_4$	1,150	1,274 [3])	0,963	0,847	0,778	—
$CdSO_4$	1,127	—	0,923	0,837	0,833	—
Nitrate						
$NaNO_2$	—	1,328	0,887	0,821	0,736	0,462
$NaNO_3$	—	1,331	0,880	0,762	0,745	0,473
$Zn(NO_3)_2$	—	1,295	0,919	0,761	0,740	0,468
$Cd(NO_3)_2$	—	—	1,042	0,940	0,929	0,508
Säuren						
H_2SO_4	1,017	1,521	1,124	0,958	0,949	0,483
HNO_3	1,010	1,509	1,111	0,942	0,907	0,493
ClH	1,004	1,152	0,779	0,788	0,553	0,163
Carbonate und Alkalien						
Na_2CO_3	—	1,316	0,841	0,989	0,738	0,456
K_2CO_3	—	1,316	0,849	0,987	0,722	0,454
$NaHO$	—	1,378	0,804	1,063	0,975	0,516
KHO	—	1,375	0,812	1,079	0,984	0,484
NH_4O	—	1,301	0,792	0,904	0,550	0,286

Der Parallelismus in diesen Zahlen ist unverkennbar. Die Beobachter kommen deshalb zu den Ergebnissen:

[1]) Wiedem. Ann. **42**, 209 ff. (1891). — [2]) Ibid. **41**, 186 ff. (1890). — [3]) In leidlicher Uebereinstimmung mit der entsprechenden Bestimmung von Herrn Paschen, l. c. S. 209. In der Tabelle daselbst müssen die beiden ersten Zahlen für Am|♀|Hg mit 1 beginnen.

Die elektromotorischen Kräfte der untersuchten Ketten hängen hauptsächlich ab

von dem Metall der beiden Elektroden,

von dem elektronegativen Bestandtheil (Anion) der Lösung.

Von dem Metall der Salzlösung sind die elektromotorischen Kräfte nur dann abhängig, wenn dasselbe mit dem Metall der einen Elektrode übereinstimmt. In diesem Falle ist die elektromotorische Kraft kleiner.

Diese Ergebnisse haben auch nach anderen Beobachtungen eine umfassendere Bedeutung, zumal die reinen Metalle selbst sich nicht anders verhalten werden als ihre Amalgame, wie auch die folgende Vergleichung lehrt.

Nach Poggendorff ist nämlich für Schwefelsäurelösung als Flüssigkeit die elektromotorische Kraft bei Cd | Hg etwa 1,02, bei Bi | Hg etwa 0,40. Das stimmt mit den Zahlen der Herren Oberbeck und Edler für die betreffenden Amalgame ganz gut überein, wenn man beachtet, wie verschieden die angewendeten Methoden (galvanometrische gegen elektrometrische) sind, und dass es sich auch nicht um gleich concentrirte Lösungen handelt. Versuche der Herren Lindeck [1]) und Paschen [2]) lehren das nämliche, die Amalgame nehmen schon bei sehr geringem Procentgehalt an Metall gegen Quecksilber, die dem Metall zugehörige elektromotorische Stellung gegen Quecksilber an. Die Differenzen betragen kaum 0,1 Volt, wenn das Amalgam erst einige pro Mille des betreffenden Metalles aufweist.

In diesen und den Poggendorff'schen Zahlen sind letztere mit positiven Zeichen versehen, wenn der Strom ausserhalb der Flüssigkeit von dem im Symbol $M_1 \mid M_2$ rechts stehenden Metall M_2 zu dem links stehenden M_1 fliesst, so dass letzteres negativ, ersteres positiv geladen erscheint.

Zwei gleiche Metalle können gegen einander eine Potentialdifferenz aufweisen, wenn sie sich in zwei verschiedenen Flüssigkeiten befinden. Der bekannteste hierher gehörige Fall ist, wenn die Flüssigkeiten Lösungen der gleichen Substanz in verschiedener Concentration sind, wir haben die Concentrationselemente. Es fand Eccher für Platinelektroden in wässerigen Platinchloridlösungen, wenn die concentrirte Lösung mit $\frac{Q}{}$ bezeichnet wird (Dichte 1,21[0]):

Wasser $\mid \frac{Q}{}$	$\frac{Q}{4096} \; \frac{Q}{2048}$	$\frac{Q}{4096} \mid \frac{Q}{1024}$	$\frac{Q}{512} \; \frac{Q}{256}$	$\frac{Q}{512} \mid \frac{Q}{64}$
2,856	0,119	0,239	0,112	0,370

$\frac{Q}{512} \mid \frac{Q}{16}$	$\frac{Q}{512} \; \frac{Q}{4}$	$\frac{Q}{512} \mid \frac{Q}{1}$.
0,588	0,829	1,050

[1]) Vergl. auch Lindeck, Wiedem. Ann. 35, 311 ff. (1888). — [2]) l. c. S. 209.

Wie zu erwarten, steigt die elektromotorische Kraft mit dem Unterschiede der Concentration. Für Zink in Zinkvitriol und Kupfer in Kupfervitriol findet nach Herrn H. F. Weber [1]) das Ansteigen nach einer quadratischen Function der Concentration statt, für die aus leicht ersichtlichen Gründen die Avenarius'sche Form gewählt ist (S. 354):

$$A = \alpha(C_2 - C_1)\,[1 + \beta(C_2 + C_1)].$$

Die C sind die Concentrationen; so war in willkürlichen Einheiten für Zink in sechs Concentrationspaaren von Zinksulfatlösungen (zwischen $C = 0{,}15$ und $0{,}35$):

A	beob.	305	595	795	289	489	195,
	ber.	305	595	789	291	485	195,

was für diesen Fall die Zulässigkeit der Formel nachweist.

Genauer führe ich die Versuche von Herrn Paschen [2]) an, weil nicht bloss gleiche, sondern auch verschiedene Metalle als Elektroden zur Verwendung kamen, und wegen des folgenden. Es handelt sich abermals um wässerige Lösungen, die Temperatur war immer gegen 18°. S ist ein Hg-Strahl. Die Elektroden waren gegen die Flüssigkeit immer indifferent:

Lösungen I, II		Elektromotorische Kräfte in Daniell = 1,0755 Volt					
Substanz	Concentration g in 100 H_2O	$M\,\vert\,II\,\vert\,I\,\vert\,M$	$M\,\vert\,II\,\vert\,I\,\vert\,S$	$M\,\vert\,I\,\vert\,II\,\vert\,S$	$M\,\vert\,II\,\vert\,S$	$M\,\vert\,I\,\vert\,S$	M (Elektrodenmetall)
$ZnSO_4$	I 45,6 / II 5,7	+ 0,0255	+ 0,5605	+ 0,5687	+ 0,5876	+ 0,5358	Zn
	I 45,6 / II 17,1	+ 0,0164	+ 0,5526	+ 0,5530	+ 0,5699	+ 0,5364	Zn
	I 17,1 / II 5,8	+ 0,0083	+ 0,5802	+ 0,5777	+ 0,5794	+ 0,5708	
$CuSO_4$	I 18,3 / II 2,6	+ 0,0127	− 0,0192	− 0,1006	− 0,0751	− 0,0340	C
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	I 37,8 / II 4,5	+ 0,0148	+ 0,1609	+ 0,0736	+ 0,0884	+ 0,1475	Pb
KCl	I 32,5 / II 2,6	− 0,1024	− 0,5862 [3])	− 0,3996 [3])	− 0,5018 [4])	− 0,4857 [4])	Hg
	I 1,8 / II 0,15	− 0,0589	− 0,5610 [3])	− 0,4720 [3])	− 0,5306 [3])	− 0,5070 [4])	Hg
HCl	I 4,4 / II 1,8	− 0,0428	− 0,5593 [3])	− 0,4655 [3])	− 0,5051 [4])	− 0,5153 [4])	Hg

[1]) Wiedem. Ann. 7, 473 ff. (1879). — [2]) Ibid. 41, 177 ff. (1890). — [3]) u. [4]) Bei diesen Zahlen handelt es sich um die elektromotorischen Kräfte $Hg\,\vert\,F_{II}\,\vert\,F_I$, $Hg\,\vert\,F_I\,F_{II}$ bezw. $Hg\,\vert\,F_{II}$, $Hg\,\vert\,F_I$.

Die Zeichen sind wie früher so gewählt, dass der Strom ausserhalb der Flüssigkeit von der rechts stehenden Elektrode zu der links stehenden fliesst. Die elektromotorischen Kräfte, mit denen wir es hier zu thun haben, sind allgemein von der Form

$$M_1|F_{II} + F_{II}|F_I + F_I|M_2 + M_2|M_1 = A.$$

Für alle Zahlen der ersten Spalte der elektromotorischen Kräfte sind die Elektroden gleich $M_1 = M_2$. Wir haben es hier mit reinen Concentrationsketten zu thun, und es ist allgemein für sie

$$M|F_{II} + F_{II}|F_I + F_I|M = A.$$

Zunächst sieht man, dass in denjenigen Elementen, deren Elektroden die Metalle der Lösungen sind, der Strom innerhalb des Elementes von der weniger concentrirten Lösung zur concentrirteren fliesst, also ausserhalb des Elementes umgekehrt von der concentrirteren zu der weniger concentrirten, ein Resultat, welches sich auch in den schon mitgetheilten Ergebnissen, sowie in umfangreichen bald zu erwähnenden Untersuchungen von Herrn J. Moser bestätigt findet. Ist das Metall der Elektroden in der betreffenden Flüssigkeit nicht vorhanden, so kann der Strom, wie das Beispiel der beiden letzten Lösungen zeigt, auch den umgekehrten Weg einschlagen.

In den Zahlen der zweiten und dritten Spalte der elektromotorischen Kräfte handelt es sich um zwei verschiedene Elektroden in zwei durch ihre Concentration verschiedenen Flüssigkeiten. Die so gebildeten Elemente gehören zu den gewöhnlichen galvanischen Elementen aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten. Die Zahlen sind im Allgemeinen erheblich grösser als die der ersten Spalte und auch die Stromrichtung kann verschieden sein. Mit den Zahlen der folgenden Spalten bieten sie noch zu folgender Bemerkung Anlass. Die elektromotorischen Kräfte, die insgesammt dargestellt werden, sind für alle fünf Spalten

$$\alpha) \quad M|F_{II} + F_{II}|F_I + F_I|M = A_0;$$

$$\beta) \quad \begin{cases} M|F_{II} + F_{II}|F_I + F_I|S + Hg|M = A_1, \\ M|F_I + F_I|F_{II} + F_{II}|S + Hg|M = A_2; \end{cases}$$

$$\gamma) \quad \begin{cases} M|F_{II} + F_{II}|S + Hg|M = A_3, \\ M|F_I + F_I|S + Hg|M = A_4. \end{cases}$$

Die zweite und dritte, sowie die vierte und fünfte Gleichung von einander subtrahirt geben

$$\delta) \quad M|F_{II} - M|F_I + 2F_{II}|F_I + F_I|S - F_{II}|S = A_1 - A_2,$$

$$\varepsilon) \quad M|F_{II} - M|F_I + F_{II}|S - F_I|S = A_3 - A_4.$$

Hieraus folgt

$$\zeta) \quad M|F_{II} - M|F_I + F_{II}|F_I = \frac{A_1 - A_2 + A_3 - A_4}{2},$$

$$\eta) \quad F_I|S - F_{II}|S + F_{II}|F_I = \frac{A_1 - A_2 - (A_3 - A_4)}{2}.$$

Es ist nun hinsichtlich der Paschen'schen Versuche, die, wie bemerkt, nach der sogenannten Tropfelektrodenmethode ausgeführt sind, zu bemerken, dass S einen Strahl Quecksilber bedeutet, der nach den theoretischen Erwägungen, die wir schon kennen gelernt haben (S. 427 f.), so eingerichtet werden konnte und so eingerichtet wurde, dass seine Potentialdifferenz gegen die betreffende Flüssigkeit immer Null war, also

ϑ) $$F_{II}|S = F_{I}|S = 0.$$

Da $M|F_{I} = -F_{I}|M$ ist, ergiebt sich aus α) und ζ)

ι) $$A_0 = \frac{A_1 - A_2 + A_3 - A_4}{2}.$$

Diese Beziehung gilt übrigens unter allen Umständen. Bestehen noch die Gleichungen ϑ), so muss ferner, wie die Subtraction der summirten Gleichungen γ) von den summirten Gleichungen β) ergiebt, noch sein

$\varkappa$) $$A_1 + A_2 - (A_3 + A_4) = 0.$$

Die Gleichung unter ι) findet sich gut bewahrheitet, die übrig bleibenden Differenzen sind nicht zu beurtheilen, weil die hier angegebenen Werthe für die A_0 Mittelwerthe und als solche unsicher sind. Es betragen diese übrig bleibenden Differenzen in Einheiten der vierten Decimalstelle

$$+37, \quad -1, \quad +26; \quad -75; \quad +7; \quad -2, \quad -22; \quad -10.$$

Die Gleichung unter $\varkappa$) ergiebt statt 0 in denselben Einheiten

$$+58, \quad -7, \quad +77; \quad -7; \quad -14; \quad +17, \quad +43; \quad -44.$$

Sind alle Beobachtungen wirklich von einander unabhängig, worüber ich bei der Dürftigkeit des mitgetheilten Thatsächlichen nicht zu urtheilen vermag, so kann die Bedingung unter $\varkappa$) wohl als hinreichend erfüllt angesehen werden, und damit ist eine Stütze für die sonst experimentell doch nicht ganz sicheren Annahmen unter ϑ) gewonnen. Darauf hinzuweisen ist deshalb nöthig, weil Herr Paschen der Ansicht ist, dass seine Ermittelungen in einem gewissen Gegensatz zu den bald zu besprechenden Theorien der Herren Nernst und Planck stehen. Lassen wir die Beziehungen unter ϑ) gelten, so bekommen wir

λ) $$M|F_{II} - M|F_{I} = A_3 - A_4.$$

μ) $$F_{II}|F_{I} = \frac{A_1 - A_2 - (A_3 - A_4)}{2} = A_1 - A_3.$$

Die erste Gleichung stellt die Differenz der Erregung des betreffenden Metalls in der weniger concentrirten Flüssigkeit gegen die in der stärker concentrirten fest. Wir haben demnach

$$\begin{aligned} \mathrm{Zn}|F_{II} - \mathrm{Zn}|F_{I} &= +0{,}0518; \ +0{,}0335; \ +0{,}086 \\ \mathrm{Cu}|F_{II} - \mathrm{Cu}|F_{I} &= -0{,}0411, \\ \mathrm{Pb}|F_{II} - \mathrm{Pb}|F_{I} &= -0{,}0591. \end{aligned}$$

Zink in seiner Sulfatlösung verhält sich also anscheinend entgegengesetzt wie Kupfer und Blei. Da jedoch Zink in Zinkvitriol negativ elektrisch wird, Kupfer dagegen in Kupfervitriol positiv, so besteht thatsächlich Uebereinstimmung zwischen beiden Metallen, indem für beide die elektrische Differenz gegen das betreffende Sulfat mit wachsender Concentration zunimmt. Für Kupfer scheint das auch anderweitig ermittelt zu sein [1]), ob für Zink, weiss ich nicht. Aus gewissen Versuchen über die elektromotorische Kraft des Daniell-Elementes mit Zink in Zinkvitriol bei variirender Concentration des letzteren scheint ein complicirterer Gang jener elektrischen Differenz sich zu ergeben [2]), und zwar erst ein Ansteigen und dann ein Fallen mit zunehmender Concentration; die von Herrn Paschen benutzten Lösungen würden gerade im zweiten Gebiete liegen, also für Zink keine Bestätigung finden.

Die Gleichung μ) giebt die elektromotorische Kraft zwischen zwei ungleich concentrirten Lösungen. Darauf komme ich sofort zurück. Ich habe nämlich noch zu erwähnen, dass vor Herrn Paschen auch Herr J. Moser [3]) Bestimmungen über die elektromotorische Kraft der Concentrationsketten ausgeführt hat. Die erhaltenen Zahlen sind von Helmholtz zur Prüfung seiner Theorie dieser Ketten benutzt worden. Zunächst fand sich entsprechend den schon mitgetheilten und anderen Ergebnissen, dass der Concentrationsstrom in der Flüssigkeit immer von der schwächer zu der stärker concentrirten Lösung ging, von F_{μ} zu F_{1}, ausserhalb also umgekehrt. Das Zinksulfat war ein Hydrat mit sieben Wassermolekeln, das Kupfersulfat ein solches mit fünf, für Zink in Zinksulfat fanden sich die elektromotorischen Kräfte in 0,001 Daniell:

Concentration an der Anode Proc.	Concentration an der Kathode 15%	30%	45%	60%	Concentration an der Anode Proc.	Concentration an der Kathode 15%	30%	45%	60%
1	18	22	28	36	30	—	—	7	17
15	—	5	18	21	45	—	—	—	9

Mit dem Concentrationsunterschied wächst die Kraft und zwar fast in Form einer Spannungsreihe. Herr Moser führt als Beispiel an:

Elektromotorische Kraft zwischen 15 und 30 proc. Lösung gleich 5
„ „ „ 30 „ 60 „ „ „ 17
„ „ „ 15 „ 60 „ „ „ 21

Die Zahlen stimmen übrigens nicht bloss der Grössenordnung, sondern überhaupt ganz gut mit den Paschen'schen. Indessen lassen

[1]) G. Wiedemann, Die Lehre von der Elektricität 1, 3, 285. — [2]) Winkelmann, Lehrbuch der Elektricität 3, I, 165. — [3]) Wiedem. Ann. 3, 216 (1878).

sie sich der Weber'schen Formel nur für die Fälle anpassen, für welche die Concentration an keiner Elektrode unter 15 Proc. beträgt, es ist dann

$$A = (C_2 - C_1)\,[0{,}16667 + 0{,}004444\,(C_2 + C_1)],$$

und diese Formel giebt die betreffenden Zahlen recht gut wieder, aber gar nicht die Zahlen für 1 proc. Lösung an der Anode. Die Spannungsreihe wird also auch nur unter der gleichen Bedingung gelten.

Die Zahlen für Kupfer in Kupfersulfat lauten in gleicher Einheit:

	B	*C*	*D*	*E*	*F*
A	10	16	21	25	27
B	—	6	11	15	17
C	—	—	5	9	11
D	—	—	—	4	6
E	—	—	—	—	2

F ist eine 30proc. Lösung, von dieser Lösung waren enthalten in 100 Vol.-Thln. von *E*, *D*, *C*, *B*, *A* mit $33^1/_3$, 100, 300, 700, 2900 Vol.Thln. Wasser versetzt.

Für die weiter noch untersuchten Ketten Zink in Zinknitrat, Zinkchlorid, Zinkacetat, Kupfer in Kupfernitrat, Eisen in Eisenchlorid, Silber in Silberacetat, Silbernitrat und andere finden sich Zahlenangaben nicht. Die Stromrichtung war jedoch in allen Fällen die nämliche.

Die Versuche des Herrn Jahn[1]), sowie die von Herrn Smale[2]) über Concentrationsketten werden in anderem Zusammenhang besprochen werden.

Nicht unmittelbar auf eigentliche Concentrationsketten, aber auf Ketten mit gleichen Elektroden beziehen sich nach der Ostwald'schen Methode (S. 453) angestellte Versuche von Herrn Zengelis[3]), welche der theoretischen Folgerungen wegen, die aus ihnen gezogen werden, von Interesse sind. Es handelt sich um Combinationen von in Wasser leicht löslichen Elektrolyten mit schwer löslichen. Die Elektroden waren Silber, Kupfer, Blei, Nickel, Kobalt. Eine Elektrode befand sich als Kathode in dem leicht löslichen Salz, die andere als Anode nach einander in den schwer löslichen Salzen. Es zeigte sich, dass fast ausnahmslos die elektromotorische Kraft der ganzen Kette mit der Abnahme der Löslichkeit des zweiten Salzes anstieg. Die Lösungen waren 0,1 Normallösungen. In der folgenden Zusammenstellung sind die Salze schon nach der Löslichkeit, indem die Löslichkeit nach unten hin abnimmt, geordnet, diejenigen, bei denen die Stellung der Löslichkeit nicht bekannt wurde, sind mit einem Sternchen versehen. Die Bedeutung der dritten Spalte werde ich später angeben:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **33**, 545 ff. (1900). — [2]) Ibid. **14**, 603 ff. (1894). — [3]) Ibid. **12**, 298 ff. (1893).

Silberelektroden				Kupferelektroden			
sung an Elode	Lösung an Anode	Ganze elektromotorische Kraft	Elektromotorische Kraft an Anode	Lösung an Kathode	Lösung an Anode	Ganze elektromotorische Kraft	Elektromotorische Kraft an Anode
NO_3	KNO_2 . . .	0,102	0,916	$CuSO_4$.	$C_2H_4(NH_4)_2$	0,222	— 0,788
„	$K_2Cr_2O_7$ . .	0,173	0,845	„ .	Na_2CO_3 . .	0,234	— 0,776
„	$NaHCO_3$.	0,200	0,818	„ .	KOH . . .	0,268	— 0,742
„	K_2CrO_4 . .	0,290	0,728	„ .	K_3AsO_4 . .	0,282	— 0,728
„	Na_2SO_3 . .	0,302	0,716	„ .	Na_2PO_4 . .	0,291	— 0,719
„	Na_3PO_4 . .	0,341	0,677	„ .	K_4FeCy_6 .	0,322	— 0,688
„	KCl	0,464	0,554	„ .	K_2S	1,085	+ 0,075
„	NH_2* . . .	0,525	0,493	CuCl .	$NaHCO_3$.	0,087	—
„	KBr . . .	0,603	0,415	„ .	KBr . . .	0,114	—
„	$NS(NH_4)_2$*	0,611	0,407	„ .	KOH . . .	0,149	—
„	$Na_2S_2O_3$* .	0,657	0,361	„ .	KJ	0,291	—
„	KJ	0,836	+ 0,182	„ .	$CNSNH_4$.	0,307	—
„	KCy* . . .	1,180	— 0,062	„ .	NH_2 . . .	0,386	—
„	K_2S	1,342	— 0,342	„ .	K_2S	1,203	—

Die Zahlen sind für die Behauptung beweisend, die entsprechenden Zahlen mit Bleielektroden, Nickel und Kobaltelektroden übergehe ich hier. Was die elektromotorischen Kräfte an der Anode anbetrifft, so sind die Zahlen hierfür unter besonderen Annahmen berechnet. Es befanden sich die Flüssigkeiten mit ihren Elektroden in besonderen Gefässen, und um eine Verbindung herzustellen, wurde ein Gefäss mit 0,1 Normal-Kaliumnitratlösung bezw. -Kaliumsulfatlösung zwischengeschaltet, von dem mit diesem Nitrat getränkte Dochte zu den beiden Gefässen führten. Wir haben hiernach ausser den in Betracht kommenden elektromotorischen Kräften an den Elektroden noch zwei elektromotorische Kräfte des Kaliumnitrats gegen die betreffenden Lösungen. Diese wurden als gegen jene zu klein angesehen. Demnach wurde als elektromotorische Kraft an der Anode die des ganzen Elementes abzüglich der Kraft an der Kathode angesehen. Letztere wurde in jedem Falle besonders bestimmt. So wurden die Zahlen je der vierten Spalte gewonnen, welche zeigen, dass die elektromotorische Kraft in schwer löslichen Salzen mit der Löslichkeit absolut abnimmt und den Sinn umkehren kann. Dieses jedoch ist sehr ungewiss, denn wir werden bald Zahlen anführen, aus denen erhellt, dass auch zwischen Flüssigkeiten unter Umständen nicht unerhebliche elektromotorische Kräfte bestehen können, zumal bei verschiedenem, chemischem Charakter. Wie diese Verhältnisse theoretisch aufzufassen sind, werden wir später mittheilen.

In einem gewissen Zusammenhang mit diesen Versuchen stehen

Bestimmungen, die Herr Brandenburg[1]) über den Einfluss von Zusätzen zu einer Flüssigkeit auf die elektromotorische Differenz gegen die in ihr tauchende Elektrode ausgeführt hat.

Nimmt man ein Element $Hg|F|Hg$, wo F eine Flüssigkeit ist, so sollte es gar keine elektromotorische Kraft aufweisen, thatsächlich stellt sich eine solche durch niemals zu vermeidende Verschiedenheiten in den Metallen und in der Einwirkung der Flüssigkeit auf sie sofort oder nach einiger Zeit ein (S. 430). Wir sehen aber davon hier ab und sorgen dafür, dass wir zur Flüssigkeit an einer der Elektroden einen Zusatz machen können, der die Flüssigkeit an der anderen Elektrode nicht erreicht. Geschieht das nun, so stellt sich sofort eine elektromotorische Kraft ein. Diese ist abhängig von der Art der Flüssigkeit, von der des Zusatzes und von der Concentration. Dasselbe gilt, wenn die Elektroden nicht gleich sind oder wenn die sie umgebenden Flüssigkeiten verschieden sind, es ist dann schon ein Potential vorhanden, welches aber durch den Zusatz zu einer der Flüssigkeiten verändert wird. Von den vielen Versuchen will ich nur einige erwähnen. Das Element bestand aus 0,1 Normal-Schwefelsäurelösung, in welcher amalgamirtes Zink die eine, Quecksilber die andere Elektrode bildete. Die elektromotorische Kraft dieses Elementes fand sich zu 1,43 Volt. Fügte man zur Schwefelsäure an der Hg-Elektrode eine 0,1 Normallösung Jodkalium oder Bromkalium u. s. f. in der Verdünnung $\frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{1}{8}, \cdots, \frac{1}{2^n}$ hinzu, so stellten sich folgende elektromotorische Werthe ein:

Verdünnung	Jodkalium Elektromotorische Kraft	Bromkalium Elektromotorische Kraft	Chlorkalium Elektromotorische Kraft
2	0,823	1,051	1,192
4	0,835	1,073	1,190
8	0,860	1,090	1,190
16	0,882	1,134	1,193
32	0,902	1,125	1,213
64	0,934	1,140	1,242
128	0,957	1,163	1,247
256	0,968	1,170	1,265
512	0,990	1,211	1,291
1 024	1,000	1,261	1,284
2 048	1,013	1,270	1,283
4 096	1,018	1,361	—
8 192	1,063[2])	1,394	—
16 394	1,078[2])	1,321	—

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 552 ff. — [2]) Extrapolirt.

Man sieht, wie der Einfluss des Zusatzes allmählich mit wachsender Verdünnung schwindet, aber selbst bei so starker Verdünnung wie $\frac{1}{16394}$ von einer 0,1 Normallösung noch sehr erheblich ist; bei Jodkalium fehlen zur vollen Kraft noch 0,35 Volt, bei Bromkalium, dessen Einfluss schwächer ist, freilich nur noch 0,11 Volt. Bei Verdünnung von $^1/_2$ (Schwefelsäurelösung und Jodkaliumlösung zu gleichen Theilen) beträgt die Depression 0,61, 0,38, 0,24 Volt.

Gab man den Zusatz zur Flüssigkeit der Zinkelektrode, so trat eine solche Aenderung der elektromotorischen Kraft in nennenswerthem Maasse nicht ein. Hieraus und aus dem chemischen Verhalten der Zusätze zu Quecksilber überhaupt wird der Schluss gezogen, dass die Herabsetzung der elektromotorischen Kraft durch Bildung von besonderen Quecksilberverbindungen K_2HgJ_4, K_2HgBr_4, K_2HgCl_4 bewirkt wird, und darin liegt eben die später zu discutirende theoretische Bedeutung der Versuche.

Diese Versuche sind noch auf andere Flüssigkeiten und Zusätze ausgedehnt worden. Die einwandfreiesten Ergebnisse wurden erhalten mit einem Element, in welchem eine Elektrode Hg sich in einer Mischung von Natriumsulfatlösung mit Mercuriosulfatlösung (zu gleichen Theilen) befand, die andere, ebenfalls Hg, in einer reinen Natriumsulfatlösung. Die Lösungen waren wieder 0,1 Normallösungen. Die Zusätze wurden zu der reinen Natriumsulfatlösung gethan. Die elektromotorische Kraft dieses Elements fand sich zu 0,11 Volt. Mit den Zusätzen fanden sich viel höhere Kräfte, welche selbst bei Verdünnungen von $\frac{1}{524\,288}$ des 0,1 normaligen Zusatzes noch nicht auf den ursprünglichen Werth zurückgegangen waren. Ich lasse hier die Zusammenstellung für den Fall, dass Natriumsulfat und Zusatz zu gleichen Theilen gemischt waren, folgen:

Zusatz 0,1 Normallösung	Elektromotorische Kraft	Zusatz 0,1 Normallösung	Elektromotorische Kraft
Kaliumsulfid	1,252	Jodkalium	0,550
Kaliumcyanid	0,979	Thiophenolnatrium . . .	0,529
Kaliumthioacetat	0,940	Succinimidnatrium . . .	0,518
Kaliumselencyanat . . .	0,920	Kaliumbromid	0,432
Kaliumthiocyanat	0,915	Kaliumferrocyanid . . .	0,374
Natriumselenthiosulfat .	0,907	Kaliumnitrit	0,373
Natriumthioglykolat . .	0,876	Bromkalium	0,327
Cyankalium	0,869	Kaliumchlorid	0,320
Natriumthiosulfat	0,716	Chlorkalium	0,210
Kaliumjodid	0,600		

Man sieht, wie sehr die Beeinflussung von der Natur des Zusatzes abhängig ist.

Versuche über die elektromotorischen Kräfte von verschiedenen Metallen in verschiedenen Flüssigkeiten liegen in ausserordentlicher Zahl vor. Gesetzmässigkeiten sind nur wenige und unsicher genug gefunden. Hierüber sowie über die gebräuchlichen Elemente ist auf die Literatur zu verweisen, während einzelnes noch Erwähnung finden wird.

d) Potentialdifferenzen zwischen Elektrolyten.

Wir haben noch Herrn Paschen's Versuche hinsichtlich der Beziehung unter μ), S. 444, zu betrachten. Sie giebt die Potentialdifferenz zweier sich berührender Lösungen verschiedener Concentration. Der Genannte theilt am angeführten Ort folgende Zusammenstellung mit, deren erste Zahl einer anderen seiner Arbeiten [1]) entnommen ist:

Lösungen I, II			$F_{II} \mid F_I$ Volt	$\frac{F_{II} \mid F_I}{C_I - C_{II}}$
Substanz	Concentrationen			
	C_I	C_{II}		
$ZnSO_4$	50,6	3,4	+ 0,0386	+ 0,000 819
„	45,6	5,7	+ 0,0323	+ 0,000 810
„	45,6	17,1	+ 0,0183	+ 0,000 643
„	17,1	5,8	+ 0,0080	+ 0,000 703
$CuSO_4$	18,3	2,6	— 0,0594	— 0,003 78
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	37,8	4,5	— 0,0782	— 0,002 35
KCl	32,5	2,6	+ 0,0921	+ 0,003 08
„	1,8	0,15	+ 0,0360	+ 0,021 7
HCl	4,4	1,8	+ 0,0565	+ 0,021 8

Die Kräfte sind positiv gerechnet, wenn die weniger concentrirte Lösung F_{II} sich negativ gegen die concentrirtere verhält. Demnach stehen Zinksulfat und Kupfersulfat im Gegensatz zu einander. Nicht ohne Interesse zu bemerken ist, dass die Flüssigkeiten zu einander in einzelnen Fällen grössere Contactkräfte ausüben als die in ihnen eingetauchten Metalle. Ferner stimmen die Zeichen der Erregung der Flüssigkeiten nur bei Zinksulfat mit denen der Metalle überein, denn bei dieser Flüssigkeit ist F_{II} negativ gegen F_I und zugleich auch das in F_{II} befindliche Zink negativ gegen das in F_I tauchende. In allen anderen vier Flüssigkeiten ist die Erregung der Metalle entgegengesetzt dem der Flüssigkeiten selbst. Es müssen also bei diesen die elektromotorischen Kräfte der Metalle gegen die Flüssigkeiten erheblich grösser sein als die der Flüssigkeiten gegen einander. Ketten mit gegenwirken-

[1]) Wiedem. Ann. **41**, 68 (1893).

den elektromotorischen Kräften sind viele bekannt. Die letzte Spalte der Zusammenstellung lehrt wenig, jedenfalls ist nach ihr die Grösse $\frac{F_{II}|F_{I}}{C_{I} - C_{II}}$ nicht unabhängig von den Concentrationen, aber als lineare Function der Summe der Concentrationen lässt sie sich nicht darstellen, so dass die Weber'sche Formel auf die elektromotorische Kraft von Flüssigkeiten verschiedener Concentration keine Anwendung finden würde [1]).

Flüssigkeiten verschiedener Art üben gleichfalls elektromotorische Kräfte gegen einander aus. Es liegt eine grosse Menge von Beobachtungen vor. Leider sind die Versuchsbedingungen so complicirt, dass einfache Fälle sich nicht construiren lassen und die Ergebnisse schwer zu übersehen sind [2]). Wild hat gefunden, dass manche Flüssigkeiten gegen einander dem Spannungsgesetze folgen. So Lösungen vieler neutralen schwefelsauren Salze mit Ausnahme der des schwefelsauren Ammons, ferner die Lösungen der Haloidsalze, wie von Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium. Nach L. Schmidt sollen auch Lösungen der salpetersauren Salze von Cu, Sr, Na, K, Mg, Co, Pb, Ba, Ca, Ag, Zn, sodann die chlorwasserstoffsauren Salze von Ba, Cu, Ca, Mg, Fe, Na, K, Hg, Zn, Sr jenem Spannungsgesetz gehorchen. Das wäre sehr bemerkenswerth. Die Messungen der elektromotorischen Kräfte von E. du Bois Reymond und von Werner Müller beziehen sich auf Combinationen von zwei Lösungen und zwei gleichen Metallen als Endglieder oder von zwei Lösungen und zwei gleichen Lösungen als Endglieder, also von drei Lösungen, oder endlich von zwei Lösungen und zwei ungleichen Lösungen als Endglieder, also von vier Lösungen. Und es ist bemerkenswerth, dass nur im ersten Fall, wo also Metalle mitwirkten, erheblichere elektromotorische Kräfte zum Vorschein kamen. Sonst sind grössere elektromotorische Kräfte nur beobachtet worden, mit Wasser in den Endgliedern oder in den Zwischengliedern, in anderen Fällen waren die elektromotorischen Kräfte nur gering. Auf die elektromotorischen Kräfte zwischen zwei sich berührenden Flüssigkeiten ist aber hieraus kein Schluss zu ziehen. Nur das ergiebt sich noch, dass, wenn zwei Säurelösungen verschiedener Concentration zwischen zwei gleiche Salzlösungen geschaltet werden, der Strom in den Flüssigkeiten zur weniger concentrirten Lösung geht (vergl. S. 443). Alkalische Lösungen an Stelle der Säurelösung sollen das umgekehrte Verhalten zeigen. Dem würde entsprechen, dass mit alkalischen Salzlösungen und Säuren zwischen zwei gleichen Salzlösungen je nach dem Verhältniss der Concentrationen der ersten Lösungen der Strom bald die eine, bald die andere Richtung einschlägt. Von einer bestimmten Verdünnung

[1]) Die Bedeutung der Ansicht von Nernst, überhaupt der Ionentheoretiker, dass zwischen verschiedenen concentrirten Lösungen Contactkräfte nicht eigentlich vorhanden sind, wird noch dargelegt werden. — [2]) Vergl. das Werk von G. Wiedemann, 3. Auflage, Bd. I, S. 670 ff.

einer dieser beiden Lösungen ab geht der Strom innerhalb der Flüssigkeiten zu dieser Lösung. Alles dieses und auch das früher Gesagte unter der Bedingung, dass an den Berührungsstellen keine chemischen Einwirkungen vorhanden sind, welche neue Körper zwischenschalten.

Auf elektroskopischem Wege hat R. Kohlrausch nachgewiesen, dass Wasser und Salpetersäure, ebenso wie Wasser und Kalilauge, gegen einander elektrisch fast neutral sind. Die Zahlen von Kohlrausch sind so lehrreich, dass ich sie hier mittheile. An zwei Glasplatten waren die entgegengesetzten Seiten mit Löschpapier belegt, die mit Kalilauge bezw. Salpetersäure getränkt waren. Die Belegungen wurden durch einen Bindfaden oder durch Metalldrähte verbunden, es fand sich bei Untersuchung des mit Salpetersäure getränkten Blattes:

Verbindung durch	Ladung
Faden ganz mit Wasser getränkt	0
Faden ganz mit Lauge getränkt	+ 0,78
Faden zum Laugenblatt mit Wasser, zum Salpetersäureblatt mit Lauge getränkt	+ 0,78
Platindraht	— 3,17
Kupferdraht	— 2,4
Zinkdraht	— 2,0

Also das Wasser ist weder zur Säure noch zur Lauge in elektromotorische Differenz getreten. Wir haben nämlich nach den drei ersten Versuchen, wenn Wasser, Lauge, Säure durch W, L, S bezeichnet werden:

$$L|W + W|S = 0, \quad L|L + L|S = +0{,}78, \quad L|W + L|S = +0{,}78.$$

Die zweite Lösung ergiebt $L|S = +0{,}78$, die dritte dann $L|W = 0$ und demnach die erste auch $W|S = 0$ [1]).

Dagegen ist die elektrische Erregung mit den Metallen sehr erheblich.

Wäre der Befund von Kohlrausch auf das Verhalten von Wasser zu allen Säuren und Alkalien auszudehnen, so könnte man aus den Versuchen von du Bois-Reymond u. A. auf die elektrische Differenz mancher Lösungspaare schliessen. So wäre nach Werner Müller für concentrirte Lösungen von Laugen und Säuren in Daniell:

$KHO\|HNO_3$	$KHO\|HCl$	$NaHO\|HCl$	$NaHO\|H_2SO_4$
+ 0,435	+ 0,349	0,476	+ 0,482

Diese Zahlen sind recht bedeutend und nicht sehr von einander verschieden. Der Strom geht von der Lauge zur Säure. Ich mache noch darauf aufmerksam, dass die Zahl für $KHO|HNO_3$ dem Sinne

[1]) Der Beweis ist aber nur stichhaltig, wenn von einer Kraft im Faden abgesehen wird, sonst giebt der dritte Versuch $L|W + W|L + L|S = +0{,}78$, also dasselbe wie der zweite, und man kann gar nichts schliessen, als dass $L|W = S|W$ ist, Laugen und Säuren sich zu Wasser gleich verhalten.

nach der von Kohlrausch erhaltenen entspricht und auch der Grössenordnung nach.

Eine stattliche Zahl von Bestimmungen des Potentials von Metallen gegen Lösungen ihrer Salze hat Herr Naumann[1]) ausgeführt. Die Methode war die Ostwald'sche mit der Ostwald'schen Normalelektrode (Platin in Quecksilber, darüber Kalomel, darüber als Verbindungsflüssigkeit zur Zelle, welche das Metall und die Salzlösung enthielt, Chlorkaliumlösung, elektromotorische Kraft 0,560). Die Salzlösungen waren Normallösungen. Es wurde angenommen, dass die Kraft zwischen der Verbindungsflüssigkeit und den Salzlösungen vernachlässigt werden kann. Ich gebe nur die Schlusszusammenstellung:

Metall	Salze			
	Sulfate	Chloride	Nitrate	Acetate
	Elektromotorische Kraft, Volt			
Magnesium	+ 1,289	+ 1,231	+ 1,060	+ 1,240
Aluminium	+ 1,040	+ 1,015	+ 0,775	—
Mangan	+ 0,815	+ 0,824	+ 0,560	—
Zink	+ 0,524	+ 0,503	+ 0,473	+ 0,522
Cadmium	+ 0,162	+ 0,174	+ 0,122	—
Thallium	+ 0,114	+ 0,151	+ 0,112	—
Eisen	+ 0,093	+ 0,087	—	—
Kobalt	— 0,019	— 0,015	— 0,078	— 0,004
Nickel	— 0,022	— 0,020	— 0,060	—
Blei	—	— 0,095	— 0,115	— 0,079
Wasserstoff[2])	— 0,238	— 0,249	—	— 0,150
Wismuth	— 0,490	— 0,315	— 0,500	—
Arsen	—	— 0,550	—	—
Antimon	—	— 0,376	—	—
Zinn	—	— 0,085	—	—
Kupfer	— 0,515	—	— 0,615	— 0,580
Quecksilber	— 0,980	—	— 1,028	—
Silber	— 0,974	—	— 1,055	— 0,991
Palladium	—	— 1,066	—	—
Platin	—	— 1,140	—	—
Gold	—	— 1,356	—	—

Die Metalle sind so geordnet, dass die Spannungsreihe in den Sulfaten hervortritt. Ungefähr, bis zu Wismuth, ist es auch die Spannungsreihe in den anderen Salzen.

Die Zeichen sind auf die Lösung bezogen, d. h. letztere ist positiv geladen, wenn die Potentialdifferenz mit + bezeichnet ist, negativ, wenn das — Zeichen davorsteht.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 193ff. (1894). — [2]) Vergl. nächsten Abschnitt.

Der gleiche Beobachter hat auch untersucht, wie weit eine Abhängigkeit der Kraft von den einzelnen Bestandtheilen des Salzes vorhanden ist, in dessen Lösung das Metall taucht. Ausgehend von der Ansicht, dass eine Abhängigkeit nur in Bezug auf den Metallbestandtheil stattfinden dürfte (das Kation), nicht mit Bezug auf den Rest (das Anion), und dass in Folge dessen ein Unterschied nur aus der verschiedenen Concentration der Lösung hinsichtlich der freien Metallionen zu erwarten sei, untersuchte er das Verhalten des Thalliums, dessen Salze sich schon bei nicht erheblicher Verdünnung der Lösung fast vollständig in das Ion des Metalls und das der Säure dissociiren, in 23 solchen Salzen mit $^1/_{10}$, $^1/_{50}$ und $^1/_{100}$ Normallösung. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse.

Säure des Thalliumsalzes	Concentration der Lösung		
	$^1/_{10}$ normal	$^1/_{50}$ normal	$^1/_{100}$ normal
	Elektromotorische Kraft, Volt		
Hydroxyd	0,670	0,704	0,715
Salzsäure	—	0,711	0,716
Fluorwasserstoff	0,674	0,705	0,715
Kohlensäure	0,681	0,705	0,715
Schwefelsäure	0,675	0,705	0,716
Salpetersäure	0,671	0,705	0,716
Ameisensäure	0,675	0,705	0,715
Essigsäure	0,677	0,705	0,715
Propionsäure	—	0,705	0,716
Buttersäure	—	0,705	0,715
Monochloressigsäure	0.675	0,705	0,715
Oxalsäure	—	—	0,715
Malonsäure	0,678	0,705	0,715
Bernsteinsäure	0,676	0,704	0,715
Weinsäure	0,677	0,705	0,715
Citronensäure	0,682	0,706	0,716
Fumarsäure	0,676	0,704	0,715
Maleïnsäure	0,681	0,706	0,716
Isaconsäure	0,679	0,705	0,716
Citraconsäure	0,680	0,705	0,715
Benzoësäure	0,680	0,706	0,716
Salicylsäure	0,682	0,706	0,716
Phthalsäure	0,684	0,706	0,715

Der Beweis kann nicht schlagender sein, so dass die von anderen Beobachtern mehrfach aufgestellte und erwähnte Behauptung sich hier bestätigt findet. Das Potential hängt vom Säurebestandtheil nicht wesentlich ab. Die Bedeutung für die Ionenlehre wird später erhellen. Ausserdem steigt das Potential mit wachsender Verdünnung, was wir schon wissen, was aber keine allgemeine Regel bildet.

e) Die Gasketten.

Dass auch Gase zusammen mit festen Körpern und Flüssigkeiten elektromotorische Kräfte geben, ist durch Grove bekannt geworden, der auch das hierfür typische Element $Pt|H_2 + H_2|H_2SO_4 + H_2SO_4|O_2 + O_2|Pt$, die Grove'sche Gaskette, construirt hat. Anscheinend handelt es sich nicht allein um Berührung zwischen den Gasen und den Metallen bezw. Flüssigkeiten, sondern wesentlich auch um Durchtränkung der letzteren mit den Gasen, um Occlusion innerhalb der Metalle und Flüssigkeiten; also wie wir jetzt sagen können, um Berührung zwischen Lösungen von Gasen in Metallen und in Flüssigkeiten. Es sind aber viele Variationen möglich; es kann eines der Gase ganz fehlen, oder es kann ein Gas in zwei verschiedenen Concentrationen Verwendung finden, ebenso können zwei gleiche oder zwei verschiedene Metalle, zwei Flüssigkeiten oder eine u. s. f. benutzt werden.

Die elektromotorischen Kräfte sind vielfach recht bedeutend. Hauptsächlich zu qualitativer Uebersicht führe ich folgende Zusammenstellung von Peirce[1]) an. Die Elektroden waren stets Platinbleche, unter H_2O ist schwach angesäuertes Wasser, unter einem Salz immer eine mittlere wässerige Lösung des Salzes zu verstehen, wie in allen früheren Fällen:

Combination	Verbindungsflüssigkeit	Elektromotorische Kraft in Daniell	Combination	Verbindungsflüssigkeit	Elektromotorische Kraft
H_2 und O_2	H_2O	0,874	H und Br	NaBr	1,252
„ „ N_2O	„	0,790	H „ Br	KBr	1,253
„ „ CO_2	„	0,981	J „ Br	H_2O	0,335
„ „ NO	„	0,933	O „ Br	KBr	0,500
„ „ Luft	„	0,807	O „ J	KJ	0,057
„ „ H_2O	„	0,807	H „ J	„	0,861
„ „ CO	„	0,404	„ „ NO	HCl	0,765
„ „ O_2	H_2SO_4	0,926	„ „ O	„	0,855
„ „ CO_2	„	0,892	„ „ Cl	„	1,360
„ „ NO	„	0,768	„ „ Cl	KCl	1,390
„ „ O	Na_2SO_4	0,698	„ „ Cl	NaCl	1,390
„ „ O	K_2SO_4	0,698	„ „ O	„	0,760
„ „ O	$ZnSO_4$	0,771	„ „ CO_2	„	0,846
„ „ CO_2	„	0,820	„ „ NO	„	0,750
„ „ NO	„	0,860			

Man sieht aus der Zusammenstellung, dass die Combinationen, bei denen Wasserstoff nicht betheiligt ist, erheblich geringere Kräfte liefern als die anderen. Die stärksten Kräfte folgen aus der Combination

[1]) Wiedem. Ann. 8, 98 (1879).

von Wasserstoff mit einem Halogen und in der Lösung einer Halogenverbindung (abgesehen von Jod). Gerade Wasserstoff wird von Platin in erheblichen Mengen occludirt. Die Combinationen von Wasserstoff mit Sauerstoff geben in Säure immer grössere Kräfte als in den Lösungen der betreffenden Salze; die Combination von Wasserstoff mit Chlor dagegen in den Säuren eher kleinere als in den entsprechenden Salzlösungen.

Sehr eingehende Untersuchungen knüpfen sich an die Combination Wasserstoff-Sauerstoff, ich führe die Ergebnisse an, die Smale[1]) erhalten hat. Die Elektroden waren 3 cm lange, 0,75 cm breite, mit Platinschwarz überzogene und mit den betreffenden Gasen gesättigte Platinbleche. Es wurde die ganze elektromotorische Kraft gemessen, sowie die Kraft an den einzelnen Elektroden. Beide zeigten sich zunächst als abhängig von der Concentration der Verbindungsflüssigkeit. So war bei Anwendung einer Salzsäurelösung:

Concentration der HCl-Lösung	Elektromotorische Kraft (relativ gegen eine Calomelelektrode)		
	totale (absolut)	an der H-Elektrode	an der O-Elektrode
5 normal	0,688	0,272	0,415
4 „	0,722	0,282	0,440
3 „	0,774	0,289	0,483
2 „	0,807	0,299	0,507
1 „	0,878	0,317	0,562
0,1 „	0,998	0,332	0,665
0,01 „	1,036	0,391	0,642
0,001 „	1,055	0,438	0,616
0,0005 „	1,080	0,469	0,610
0,00025 „	1,076	0,497	0,583

Die ganze Kraft wächst mit der Verdünnung der Lösung, scheint aber bei zu starker Verdünnung wieder abzunehmen. Sicherer noch ist die spätere Abnahme der Kraft an der Sauerstoffelektrode, während die Kraft an der Wasserstoffelektrode stetig wächst. Von der Concentration 0,1 normal sind die Aenderungen der ganzen Kraft nur gering, indem die nun eintretende Abnahme an der Sauerstoffelektrode durch die ständig fortschreitende Zunahme an der Wasserstoffelektrode fast ausgeglichen wird. Noch in anderen Lösungen ist der Gang der Kraft an den einzelnen Elektroden für stärkere Verdünnungen, von 0,1 normal ab, entgegengerichtet, so in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chloressigsäure, Chlorkalium und Natriumsulfat. Gleichgerichteter Gang findet sich in Bromwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure. Abermals entgegengerichteter, aber nun mit Fallen der Kraft an der H-Elektrode und Steigen an der O-Elektrode, bei Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 577 ff. (1894).

Dementsprechend ist auch die totale elektromotorische Kraft, abgesehen von Combinationen mit HBr und HJ, woselbst sie bis zu der höchst erreichten Verdünnung, 0,004 normal, ständig steigt; in allen anderen Fällen, von einer Verdünnung von 0,1 normal ab, fast constant. So ergiebt sich innerhalb der bezeichneten Verdünnungen 0,1 normal bis mindestens 0,001 normal:

Lösung	Schwefelsäure	Salzsäure [1])	Phosphorsäure	Essigsäure	Chloressigsäure
Totale elektromotor. Kraft	1,073	1,070	1,072	1,053	1,071

Lösung	Natronlauge	Kalilauge	Ammoniak	Natriumsulfat	Chlorkalium
Totale elektromotor. Kraft	1,087	1,094	0,975	1,069	1,072

Abgesehen von Ammoniak, geben alle anderen Lösungen fast gleiche Kräfte. Will man trennen, so hätte man

für Säuren 1,070,
„ Laugen 1,090,
„ Salze . . . . 1,070.

Es sind auch andere Salze untersucht worden, aber als Normallösungen. Aus den erhaltenen Zahlen möchte man fast schliessen, dass sie bei Lösungen von 0,1 normal ab zu der gleichen Kraft 1,070 führen werden. Bemerkenswerth ist, dass nach diesen Versuchen zwischen den Säuren und den Salzen kein Unterschied besteht, was den vorhin erwähnten Ergebnissen von Herrn Peirce widerspricht. Doch sind die Zahlen Herrn Smale's alle auf entsprechende Verhältnisse bezogen. Die Laugen würden zu grösseren Kräften führen als die Säuren.

Später hat Herr Bose [2]) in einer sehr eingehenden Untersuchung dargethan, dass man bei Ausschliessung aller secundären chemischen Vorgänge an den Elektroden zu viel höheren elektromotorischen Kräften für die Grovekette gelangen kann, als von Herrn Smale gefunden sind. Nach ihm wäre bei einem Gasdruck von 760 mm Hg, einer Temperatur von 25° C. und mit einer Schwefelsäurelösung, welche 0,01 Grammmolekel H_2SO_4 im Liter enthält, die elektromotorische Kraft 1,1392 Volt, und es soll sogar nicht ausgeschlossen sein, dass diese Kraft noch höher ist.

Herr Smale hat auch noch Platten mit anderen Gascombinationen und Flüssigkeiten untersucht. In mehreren Fällen stimmen die von ihm ermittelten elektromotorischen Kräfte mit den von Peirce erhaltenen, namentlich in den Combinationen Wasserstoff-Chlor mit Lösungen von

[1]) Von 0,011 bis 0,00025 Normallösung. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 701 ff. (1900); 38, 1 ff., 28 ff. (1901).

Chlorwasserstoff, Chlornatrium, Chlorkalium, wofür als Kräfte angegeben werden 1,43, 1,58, 1,59. Wasserstoff und Brom in Bromwasserstoff gab 1,11; Peirce fand dafür in Bromnatrium 1,25, das bestätigt die schon angegebene Regel, dass in Halogensäuren die Kräfte kleiner sind als in den entsprechenden Salzen. Sie findet sich auch bestätigt für die Combination Wasserstoff-Sauerstoff in Lösung von Chlorwasserstoff und den Salzen Chlornatrium und Chlorkalium. Ebenso ist bestätigt die entgegengesetzte Regel für die Sauerstoffsäuren und die entsprechenden Salze.

Endlich hat sich Herrn Smale's Untersuchung auch auf die absoluten Werthe der Potentialdifferenzen der einzelnen Elektroden gegen die Flüssigkeit, in der sie sich befanden, bezogen. Das Verfahren für die Ermittelung setzt gewisse theoretische Erwägungen voraus, die erst später ausgeführt werden können, die Ergebnisse sind aber von Interesse und in der folgenden Zusammenstellung enthalten. Sie beziehen sich auf Normallösungen der betreffenden Flüssigkeiten, 1 Grammmolekel in 1 Liter Wasser, nur bei Bromwasserstoff auf 0,1 Normallösung:

Lösung	Elektromotorische Kraft der Elektrode gegen die Lösung		
	H-Elektrode	O-Elektrode	Cl-Elektrode
Schwefelsäure	— 0,262	+ 0,811	—
Chlorwasserstoff	— 0,271	+ 0,607	+ 1,158
Bromwasserstoff (0,1)	— 0,218	+ 0,555	—
Phosphorsäure	— 0,236	+ 0,832	—
Essigsäure	— 0,161	+ 0,788	—
Chlorkalium	— 0,028	+ 0,943	+ 1,561
Chlornatrium	— 0,030	+ 0,939	+ 1,548
Natriumsulfat	— 0,036	+ 1,029	—
Kaliumsulfat	— 0,034	+ 1,032	—
Kalilauge	+ 1,070	+ 0,024 [1])	—
Natronlauge	+ 1,066	+ 0,018 [1])	—
Ammoniak	+ 1,107	—	—

Die Zahlen für die Wasserstoffelektrode sind sehr lehrreich, man sieht, wie die elektrische Erregung dieser Elektrode von den Säuren durch die Salze zu den Laugen hin stetig aus dem Negativen ins Positive übergeht, und wie sich die Elektrode gegen Salze fast indifferent verhält, während sie gegen Laugen sehr bedeutende Kräfte entwickelt, gegen Säuren nur mittlere. Die Sauerstoffelektrode verhält sich fast entgegengesetzt; sie ist fast unelektrisch gegen Laugen, sehr stark elektrisch gegen Salze und noch erheblich elektrisch gegen Säuren. Die Chlorelektrode scheint sich wie die Sauerstoffelektrode zu verhalten.

[1]) In dem Zeichen scheint ein Versehen oder Druckfehler vorzuliegen.

Grove hat die Gase mit den Metallen und anderen Stoffen in eine Spannungsreihe geordnet, nämlich:

+ Metalle, welche das Wasser zersetzen, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Phosphordämpfe, Schwefeldämpfe, Alkoholdämpfe, Aetherdämpfe, ölbildendes Gas, ätherische Oele, Campherdämpfe.	Metalle, welche das Wasser nicht zersetzen, Stickstoff, Kohlensäure, Stickoxyd, Sauerstoff, Superoxyde, Jod, Brom, Chlor —

Nach den Metallen, welche Wasser zersetzen, kommt also sogleich Wasserstoff als positivstes Metall, das negativste ist Chlor.

Mit den hier behandelten elektromotorischen Kräften in Zusammenhang stehen die Beobachtungen des Herrn Warburg[1]) über den Einfluss in den Flüssigkeiten aufgelöster Gase auf die elektromotorische Kraft der Elemente. In eine auf das Sorgfältigste von Luft befreite Lösung bestimmter Concentration tauchte die eine Elektrode, in die gleich zusammengesetzte, aber mit Luft gesättigte Lösung die andere Elektrode. Eine solche Combination nennt Herr Warburg ein Luftelement und bezeichnet die eine Elektrode als Vacuumelektrode, die andere als Luftelektrode. Die Metalle der Elektroden waren gleich und bestanden aus Platin, Zink, Kupfer, Quecksilber u. s. f. Die elektromotorischen Kräfte der Luftelemente sollten, wenn die an der einen Elektrode aufgelöste Luft keinen Einfluss hat, Null sein. Sie war es jedoch nicht. Zu folgenden Ergebnissen ist der genannte Forscher gelangt.

Luftelemente mit einem Salz der Elektroden als gelöster Substanz zeigen eine sehr kleine Kraft, die sich der Null um so mehr nähert, je concentrirter die Salzlösung ist. So fand sich:

Elektroden	Lösung		Elektromotorische Kraft des Luftelements
	Substanz	Concentration	
Zink	$ZnSO_4$	0,05 normal	0,013
„	„	0,50 „	0
„	$ZnCl_2$	0,63 „	0,002
Kupfer	$CuSO_4$	0,022 „	0,007
„	$CuSO_4$	0,22 „	0,005
„	„	2,18 „	0,002
Quecksilber	$HgNO_3$	0,05 „	0
„	$HgSO_4$	Spur	0,002
„	„	0,012 normal	0,002
Silber	$AgNO_3$	0,05 „	0,011
„	„	0,5 „	0
Platin	$PtCl_4$	0,3 „	0

[1]) Wiedem. Ann. 38, 321 ff. (1889).

Ebenfalls eine kleine Kraft zeigen Luftelemente mit Platinelektroden in Chloriden. Sie betrug bei 0,05 Normallösungen für KCl, NaCl, NH_4Cl_2, NaCl + KCl, HCl nur etwa 0,003 Volt, für $MgCl_2$ als Lösung 0,005. Erwähnen möchte ich noch, dass auch hier für die Säure ein kleinerer Werth sich ergab, als für das betreffende Salz, nämlich für HCl war die genauere Zahl 0,002, für die erwähnten Salze 0,003.

Luftelemente mit Quecksilber in Sulfaten zeigten eine verhältnissmässig hohe Kraft. Die Lösungen waren 0,05 Normallösungen und es fand sich:

Hg in	$MgSO_4$	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	H_2SO_4
elektrom. Kraft .	0,158	0,086	0,074	0,082	0,076	0.055

Herr Warburg selbst vergleicht sein Luftelement mit dem Grove'schen Element und da er naturgemäss den Grund für die elektromotorische Kraft in dem Vorhandensein von Sauerstoff an der Luftelektrode sucht, sieht er diese elektromotorische Kraft mehr als durch chemische Vorgänge verursacht an, indem er annimmt, dass unter dem Einfluss des Sauerstoffs mehr Metall der Elektrode in die Lösung geht als ohne diesen Einfluss; es ist dann die Flüssigkeit an der Luftelektrode etwas anders zusammengesetzt, anders concentrirt als an der Vacuumelektrode. Als Beweis dafür werden Versuche mitgetheilt, in welchen in einer luftgesättigten 0,05 Normallösung von $MgSO_4$ nach 58 stündigem Schütteln mit Hg von diesem Hg sich 0,019 g gelöst hatten, wogegen in luftfreier solcher Lösung nach 17 stündigem Schütteln nichts von Hg als gelöst nachgewiesen werden konnte. Hieraus wird geschlossen, dass man es bei dem Luftelement eigentlich mit einem Concentrationselement zu thun habe, und dieser Schluss wird auf Gaselemente überhaupt ausgedehnt. Darauf ist später zurückzukommen; es steht aber in Verbindung mit den schon mitgetheilten Versuchen des Herrn Brandenburg.

f) Spannungsreihe der Isolatoren.

Endlich käme noch die Contactkraft der Nichtleiter in Betracht. In Verbindung mit der Reibung führt sie zur sogenannten Reibungselektricität, und es ist bekannt, dass beim Reiben gewisse Körper positiv elektrisch werden, andere, mit denen sie gerieben werden, negativ. Es besteht also eine Art Spannungsreihe im Sinne der Spannungsreihe der Metalle. Herr Coehn[1]) hat ein interessantes Gesetz entdeckt, wonach immer die Substanz mit der grösseren Dielektricitätsconstante positiv elektrisch gegen die andere sein soll. Er führt aus der älteren Literatur eine Menge von Beobachtungen an festen Substanzen an, die dem entsprechen. So wird Glas positiv elektrisch, wenn man es reibt mit Hartgummi, Bernstein, Schwefel, Schellack, Siegellack, und alle

[1]) Wiedem. Ann. 64, 217 ff. (1898).

diese Substanzen haben kleinere Dielektricitätsconstante als Glas. Eine Spannungsreihe nach Hoorweg, zugleich mit den Dielektricitätsconstanten zusammengestellt, lautet:

+ Siegellack	Schellack	Kautschuk	Schwefel	Wachs —
4,3	2,8 bis 3,7	2,2 bis 2,7	2 (bis 4)	1,9

Herr Coehn giebt noch aus eigenen Untersuchungen über Flüssigkeiten folgende Spannungsreihe, wobei ausserdem durch + oder — festgestellt ist, ob die betreffende Substanz gegen Glas gerieben, positiv oder negativ elektrisch wird, die Dielektricitätsconstante des Glases liegt je nach der Zusammensetzung zwischen 4 und 7:

Flüssigkeit	Dielektricitäts-constante	Gegen Glas gerieben	Flüssigkeit	Dielektricitäts-constante	Gegen Glas gerieben
Wasser	80,9	+	Amylformiat . . .	7,7	+
Glycerin . . .	56,2	+	Anilin	7,22	+
Nitrobenzol . .	32,2	+	Aethylacetat . . .	6,16	+
Methylalkohol .	32,6	+	Propionsäure . . .	5,5	—
Aethylalkohol .	25,8	+	Aethylbutyrat . .	5,3	+
Propylalkohol .	22,8	+	Amylacetat	5,2	+
Allylalkohol . .	21,6	+	Chloroform . . .	5,02	—
Aceton	21,8	+	Aethyläther . . .	4,25	—
Aldehyd . . .	18,6	+	n-Buttersäure . . .	3,16	—
Amylalkohol .	16,0	+	n-Valeriansäure . .	3,06	—
Benzaldehyd .	14,5	+	Schwefelkohlenstoff	2,63	—
Essigsäure . .	9,7	+	Xylol	2,57	—
Aethylformiat .	9,1	+	Toluol	2,36	—
Aethylbromid .	8,9	+	Benzol	2,25	—
Methylacetat .	7,7	+	Terpentinöl	2,23	—

Die Zahlen bestätigen die Regel durchaus.

Herr Knoblauch[1]) findet noch einen besonderen Unterschied nach den chemischen Eigenschaften der in Berührung gebrachten Stoffe. Aus zahlreichen Versuchen, die er über die Ladung einer Platte aus Platin, Paraffin, Schwefel oder Glas angestellt hat, wenn sie mit Pulvern fester Isolatoren bestreut werden (75 an der Zahl, wie Bernsteinsäure, Borsäure, Oxalsäure, Magdalaroth, Graphit, Salmiak, Seesand, Sulfate u. s. f.), zieht er folgende Schlüsse:

Platin und Paraffin laden sich bei der Berührung mit anderen Körpern (genauer mit Nichtmetallen) im Allgemeinen positiv, wenn diese Körper (in Lösung) saure Eigenschaften besitzen, dagegen im Allgemeinen negativ bei alkalischer Reaction, ungewiss bei neutralem Verhalten. Schwefel lud sich im Allgemeinen negativ, nur bei einigen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 225 ff. (1902).

Säuren positiv. Glas lud sich fast immer positiv, nur mit einigen Basen negativ. Eine Anzahl organischer Farbstoffe, darunter auch Salze, lud alle Platten stark negativ.

Die Körper waren absichtlich weder gegen Luft noch gegen Feuchtigkeit in der Luft besonders geschützt.

g) Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von Temperatur, Druck u. s. f.

Die elektromotorische Kraft der Elemente ist vor Allem von der Temperatur abhängig. Die erste genauere Untersuchung hierüber hat Herr Czapski[1]) angestellt. Ein Element nach dem Schema $Zn\,|\,ZnCl_2$-Lösung$\,|\,AgCl\,|\,Ag$ ergab zwischen 20° und 30° C. mit wachsender Temperatur nach einer linearen Function der Temperatur abnehmende elektromotorische Kraft. Der Coëfficient der Abnahme war aber verschieden nach der Concentration der Zinkchloridlösung und nach der Behandlung der Silberelektrode. In einem Falle, wo es sich um ein sehr constantes Element dieser Art handelte, war das Zink „chemisch rein", die Zinkchloridlösung stark verdünnt und das Silberchlorid um den Silberdraht herumgeschmolzen, das Element war luftfrei und gegen Luft abgeschlossen. Es fand sich für die elektromotorische Kraft in einer Einheit $K_1 = 1{,}0884$:

$$A = 0{,}919\,72\,K_1\,[1 - 0{,}000\,361\,(t^0 - 19^0)].$$

Abnahme fand auch statt, wenn an Stelle von Zink Cadmium als Elektrode und in die Lösung trat.

Für ein Element nach dem Schema $Fe\,|\,FeCl_2$-Lösung$\,|\,Hg_2Cl_2\,|\,Hg$ genügte eine lineare Function nicht, der Ansatz lautet:

$$A = (0{,}6581 + 0{,}001\,366\,t - 0{,}000\,024\,5\,t^2)\,K_1.$$

Hier würde die elektromotorische Kraft mit wachsender Temperatur erst zunehmen, dann abnehmen; die Abnahme läge aber bei Temperaturen, die weit die bei den Untersuchungen angewandten übersteigen, so dass sie nicht sicher ist. Wurde die Lösung concentrirter gewählt, so nahm die Veränderlichkeit der Kraft ab, was übrigens auch bei dem vorhin erwähnten Element stattfand.

Bei Elementen nach dem bekannten Typus des Kalomelelements $Zn\,|\,ZnCl_2$-Lösung$\,|\,Hg_2Cl_2\,|\,Hg$ war die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur nur gering. Die Kraft nahm zwischen 0° und 20° für je 1° um 0,000 072 4 ihres Werthes bei 0° zu. Die Veränderlichkeit stieg auf den drei- bis achtfachen Betrag, wenn statt der Chlorverbindungen Bromverbindungen gewählt wurden, war aber immer noch recht gering, ebenso wenn an Stelle von Zink Cadmium als Elektrode in die Lösung trat, sie betrug pro 1° etwa 0,000 19 der Kraft bei 0°.

[1]) Wiedem. Ann. 21, 209 ff. (1884).

Das Helmholtz'sche Kalomelelement Zn, 5 bis 10 Proc. $ZnCl_2$, fein gepulvertes Kalomel Hg_2Cl_2, Quecksilber zählt schon zu den sogenannten Normalelementen, seine elektromotorische Kraft nimmt zu mit wachsender Temperatur. Bei den anderen, gegenwärtig eigentlich als Normalelemente bezeichneten Elementen nimmt die elektromotorische Kraft ab mit steigender Temperatur [1]). Sie ist
bei dem normalen Clarkelement:

$$A = 1{,}4328 - 0{,}00119\,(t - 15^0) - 0{,}000007\,(t - 15^0)^2 \text{ Volt},$$

bei dem Cadmiumelement:

$$A = 1{,}0186 - 0{,}000038\,(t - 20^0) - 0{,}00000065\,(t - 20^0)^2 \text{ Volt},$$

beide Formeln innerhalb 0^0 und 30^0 geltend.

Das Westonelement soll in weiten Temperaturgrenzen überhaupt constant sein, mit $A = 1{,}0190$ Volt.

Von Interesse noch ist, dass im Clarkelement, welches Zink neben Zinksulfat enthält, dieses Sulfat unterhalb 39^0 als $ZnSO_4 + 7\,H_2O$, oberhalb 39^0 C. aber als $ZnSO_4 + 6\,H_2O$ auftritt; in letzterer Gestalt kann sich das Sulfat metastabil, jedoch auch unterhalb 39^0 erhalten. Dementsprechend ist auch die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft mit der Temperatur nach dem Krystallwassergehalt des Sulfats verschieden, und zwar für das metastabile Element erheblich geringer (nur ein Drittel) als für das stabile.

Auch vom Druck hängt die elektromotorische Kraft der Elemente ab. Für ein Concentrationselement aus Zink und Zinksulfat theilt Herr Gaus folgende Versuchsergebnisse mit.

Die Kraft nimmt also ziemlich gleichmässig zu mit steigendem Druck. Die Darstellung kann durch eine lineare Formel geschehen. Weiter hängen die Kräfte ab von den Concentrationen der Lösungen, worauf schon mehrmals hingewiesen ist, und was sich nur in Verbindung mit theoretischen Auseinandersetzungen erledigen lässt, worüber später.

Druck p Atmosphären	Elektromotorische Kraft A in 0,001 Volt	$\frac{\partial A}{\partial p}$ in $\frac{0{,}001 \text{ Volt}}{100 \text{ Atm.}}$
0	16,44	0,23
150	16,79	0,23
300	17,13	0,22
450	17,46	0,20
300	17,16	0,21
150	16,84	0,22
0	16,51	—

[1]) Ann. d. Phys. 6, 315 (1901).

Werden ferner Amalgame als Elektroden benutzt, so kommt es auch auf den Procentgehalt dieser an. Sehr lehrreich ist eine Untersuchung hierüber von Herrn Bijl [1]). Sie ist an einem Element nach dem Westontypus $Hg \mid Hg_2SO_4 \mid CdSO_4$-Lösung $\mid$ Cd-Amalgam ausgeführt. Der Gehalt des Amalgams an Cadmium ging von 1 Atomprocent Cadmium bis 100 Proc. (reines Cadmium) und die Bestimmungen sind bei drei Temperaturen 25°, 50°, 75° C. ausgeführt. Es zeigte sich, dass bei jeder dieser Temperaturen die elektromotorische Kraft mit wachsendem Gehalt des Amalgams an Cadmium im Allgemeinen anstieg, und zwar liefen die Curven, welche den Zusammenhang zwischen Cadmiumgehalt und elektromotorischer Kraft darstellten, bei den drei Temperaturen einander fast parallel, mit schwachem Auseinandergehen nach oben, so dass der Einfluss des Cadmiumgehaltes sich in diesen Temperaturen als nahezu gleich, von der Temperatur nur wenig abhängig erweist. Insgesammt stieg die Kraft von 2 Proc. bis 100 Proc. Cadmium an:

	bei 25°	50°	75°	
von	1,0091	0,9962	0,9853	Volt
bis	1,0811	1,0738	1,0657	„
also um	0,0720	0,0776	0,0804	Volt.

Aber es zeigte sich noch das Merkwürdige, dass die Curven alle je zwei gerade Strecken besassen, und zwar reichten diese Strecken

	bei 25°	50°	75°	
von	9 bis 25	18 bis 31	24 bis 35	Atomproc.
	und	und	und	
„	66 bis 80	67 bis 78	67 bis 77	„

Innerhalb dieser Strecken ist die elektromotorische Kraft jeweilig constant, unabhängig vom Cadmiumgehalt, so z. B. bei 25° von 9 bis 25 Atomproc. Cadmiumgehalt nur 1,3011. Oder die Kraft schwankt um kleine Beträge auf und ab. Erklärt wird dieses damit, dass auf diesen Strecken das Cadmiumamalgam Umwandlungen erfährt, vermöge deren es theils in flüssiger, theils in fester Phase besteht. Unterhalb, oberhalb und zwischen diesen Strecken ist das Element abhängig vom Cadmiumamalgam. Das eigentliche Westonelement liegt bei Zimmertemperatur gerade auf einer solchen Strecke constanter Kraft [2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 641 (1902). — [2]) Vergl. W. Jäger. Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 632 (1903).

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

DRITTER BAND — ZWEITER HALBBAND

THERMODYNAMIK

UND

KINETIK DER KÖRPER

VON

PROF. DR. B. WEINSTEIN

DRITTER BAND

ZWEITER HALBBAND

THERMODYNAMIK DER ELEKTRICITÄT UND DES MAGNETISMUS (ZWEITER THEIL) — ELEKTROCHEMIE

BRAUNSCHWEIG
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN
1908

Alle Rechte, namentlich dasjenige der Uebersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

VORWORT.

Indem ich meinen Fachgenossen den Schlussband meines Werkes übergebe, bin ich mir bewusst, nicht alles erreicht zu haben, was ich hatte erreichen wollen. Die jüngeren Jahre sind es, in denen man die Ideen zu allen Arbeiten fasst, die die späteren reiferen Jahre ausfüllen. Aber nicht Viele sind in der Lage, das zu Ende zu führen, was sie erdacht und sich vorgenommen haben. Der Plan zu diesem Werke ist vor etwa 20 Jahren entworfen worden. Das Sammeln des Materials machte jedoch so viel Mühe, dass der erste Band vor nun sechs Jahren erschien. Wenige unserer Wissenschaften haben gerade in den beiden letzten Jahrzehnten eine so tiefgreifende Veränderung und eine so ausserordentliche Erweiterung erfahren, wie die in diesem Werke behandelten. Das theoretische und experimentelle Material ist gebirgsartig angewachsen. Und da darf es eher Wunder nehmen, wenn ein Werk wie dieses überhaupt zu Ende geführt wird, als dass es nicht alles bietet, was man von ihm vielleicht verlangen möchte. In dem, was ich bearbeitet habe, glaube ich vollständig gewesen zu sein. Was ich nicht mehr unterbringen konnte, habe ich lieber ganz fortgelassen und einem späteren Werke vorbehalten. Wenn man bedenkt, dass die Thermodynamik gegenwärtig fast die ganze Physik und Chemie und noch so vieles andere beherrscht, wird man auch in Zweifel sein dürfen, ob es nicht in der That zweckmässig gewesen ist, den Umfang auf das zum Gegenstande unmittelbar gehörige zu beschränken.

Mein Werk hat bei meinen Fachgenossen im Wesentlichen eine anerkennende Aufnahme gefunden. Auf Beurtheilungen legt man nur Werth, wenn sie von erfahrener Seite kommen. Und so habe ich mich über manche Besprechung, auch wenn sie Mängel meines Buches rügte, gefreut. Ich durfte das Lob als ein sachlich begründetes und den Tadel als aus Interesse an dem Werke hervorgegangen hinnehmen. Dass Beurtheilungen so oft auch von Unbefugten verübt werden, ist sehr bedauerlich, lässt sich aber nicht verhindern. Doch werden sie leicht an thörichter

Lobhudelei oder oberflächlichem Tadel erkannt und von Verständigen richtig bewerthet. Schiller schon hat sich darüber gewundert, mit welcher Gedankenlosigkeit manche sich an die Seite eines Verfassers oder gar über ihn stellen.

Was ich mit meinem Werke bezwecke, habe ich bei mehreren Gelegenheiten zum Ausdruck gebracht. Zwei Eigenschaften sollten mein Buch kennzeichnen: die Verbindung eingehender Theorie mit umfangreicher Erfahrung und die Untersuchung der Sicherheit und der Bedeutung des Besitzstandes unserer Wissenschaft. So wollte ich in meinem Buche zu dem Formelmaterial eine Fülle von Tabellen und Zahlen bieten und neben der Darlegung der Theorien eine Kritik ihrer Grundlagen und ihres Werthes. Ich habe in meinem Werke vieles für sicher gehaltene bestreiten müssen, bin aber immer bestrebt gewesen, das, was unsicher schien oder unzulässig, durch nach meinem Ermessen sichereres und besseres zu ersetzen. So darf ich behaupten, dass die geübte Kritik keine negative gewesen ist, sondern auch zu positiven Ergebnissen geführt hat. Das Maass glaube ich in keinem Falle überschritten zu haben. Wer nicht anzuerkennen weiss, ist gewöhnlich auch nicht in der Lage, etwas zu leisten. Mein Hauptbestreben war es, jedem das ihm zukommende zu geben. Es ist freilich für die Wissenschaft an sich gleichgültig, von wem etwas herrührt. Von diesem Grundsatz jedoch habe ich nur in Bezug auf mich Gebrauch gemacht. Nur, wo es darauf ankam, andere nicht mit Irrthümern, die ich vielleicht selbst begehen konnte, zu belasten, habe ich meine eigene Arbeit besonders hervorgehoben. Und so darf ich wohl hoffen, dass mein Buch zur Klärung der Ideen und zum Fortschritt der Wissenschaft beitragen wird. Ich habe mit vieler Freude feststellen können, dass nicht wenige der in den bisher herausgegebenen Bänden niedergelegten Ausführungen und Meinungen inzwischen Anerkennung und Aufnahme gefunden haben.

Der vorliegende Band enthält die eigentliche sogenannte Elektrochemie. Es wird die Leitung in Metallen behandelt. Dann folgt die Lehre von den Ionen und ihrer Rolle bei der elektrolytischen Stromleitung. Die schönen Gesetze von F. Kohlrausch sind besonders eingehend behandelt. Es folgen Abschnitte über Hittorf's Ueberführungszahlen, die Ionenbeweglichkeiten u. s. f.

Hierauf wird die von Arrhenius begründete Verbindung zwischen Leitung und Dissociation aus einander gesetzt. Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz giebt Gelegenheit zu einer allgemeinen Theorie dieses Gesetzes und entsprechender Gesetze. Erheblichen Raum nimmt ein die Darlegung der Jahn'schen Dissociationstheorie und der Bedeutung der van 't Hoff'schen Gleichungen. Nach einem Abschnitt über zusammengesetzte Lösungen und einem solchen über Affinität beginnt die Lehre der Elektrolyse. Die Grunderscheinungen und die Faraday'schen Gesetze werden dargethan, sodann die Untersuchungen über die Energieverhältnisse in Elementen und Zersetzungszellen. F. Braun's Ermittelungen und theoretische Auseinandersetzungen über das Verhältniss der chemischen Energie zu der elektrischen bilden den Uebergang zu Helmholtz' grossartiger Theorie der galvanischen Ketten, einer Theorie, die von solcher Bedeutung und so vollständig ist, wie keine andere nach ihm gegebene. In einem weiteren Abschnitte werden die Gleichungen nach den neueren Gesichtspunkten von van 't Hoff, Nernst und Planck abgeleitet und darauf die besonderen Elemente einzeln behandelt. Darauf folgt die osmotische Theorie der Elemente nach Nernst und die Theorie der Diffusionsketten nach Planck. Die sehr eigenartige neue Theorie Nernst's vom chemischen Gleichgewicht bildet den Abschluss dieser Abschnitte. In der Darlegung der Polarisation werden die verschiedenen Spannungsarten behandelt. Dann wird Warburg's Theorie des Polarisationsganges dargelegt und Depolarisation und Reststrom besprochen.

Dem Bande ist, wie bei den übrigen Bänden, ein sehr eingehendes Inhaltsverzeichniss vorausgesandt. Den Beschluss macht ein alle Bände umfassendes Namen- und Sachverzeichniss. Ich habe die schwere Mühe nicht gescheut, es anzufertigen, um die Brauchbarkeit des Buches auch als Nachschlagewerk zu erhöhen. Einer meiner verehrten Herren Kritiker, Prof. Lampe, hat mich dazu mahnend mit veranlasst.

Der Verlagsanstalt gebührt besonderer Dank für die Aufopferung, die sie einem so grossen Werke gewidmet hat.

Charlottenburg, im Weihnachtsmonat 1907.

Weinstein.

INHALTSVERZEICHNISS.

Sechzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektrizität und des Magnetismus (Fortsetzung), Stromleitung und Elektrolyse.

Seite

97. Metallische Leitung und Elektronen:

Eintheilung der Leiter 465
Elektronen 465
Art der Leitung 466
Einfluß der Umgebung 466
Leitfähigkeit der Metalle 467
Leitfähigkeit der Legirungen und Amalgame 467
Uebergangswiderstände 468
Einfluss der Temperatur 468
Leitfähigkeit und Aggregatzustand 470
Widerstand und Temperatur 471
Widerstand der Legirungen und Amalgame 473
Regel von Arndtsen 474
Regel von Clausius 474
Berechnungen von F. Auerbach 475
Gesetz von G. Wiedemann und Franz 478
Verbesserung von L. Lorenz 479
Untersuchungen über das Leitverhältniss 479
Berechnungen nach Drude 485
Berechnungen nach Riecke 488
Vergleichung der Berechnungen 489
Theorie von L. Lorenz 492
Temperaturscala nach L. Lorenz 495

98. Elektrolytische (Ionen-) Leitung fester und flüssiger Elektrolyte:

a) Ionen und Ionenladungen.

Clausius' Theorie der elektrolytischen Leitung 495
Arrhenius' Durchführung der Clausius'schen Theorie . . 496
Ionen, Anionen, Kationen 496
Unterschied der Dissociationen 497
Dissociation und Ladung der Ionen 497
Structur der Ionen 498
Elektrische Neutralität der Elektrolyte 498

Seite
Werthigkeit der Ionen 498
Abhängigkeit von Herkunft 499
Elemente als Elektrolyte 500
Abnorme Elektrolyte 501
Leitung durch Ionen 501
Herkunft der Ionenladung 502
Nachweis der Ionenladung 504
Nernst's Annahme der chemischen Neutralität der geladenen Ionen 505
Untersuchungen von Ostwald und Nernst 505
Arbeiten in Elektrolyten 508
Neue Theorie der (selektiven) Ladung der Ionen 510
Erschöpfung der Elektrolyte 512
Ionisirende Kraft und Vertheilungscoëfficient 512
Ionisirende Kraft und Dielektricitätsconstante 513
Untersuchungen von Nernst 513
Berechnungen von Brillouin 515
Tabelle der Lösungsmittel 518
Regel von Walden 520
Ionisirende Kraft und sonstige Eigenschaften der Lösungsmittel 521
Ionisirende Kraft und Elektrostriction 522

b) Leitfähigkeit der Elektrolyte.

Eintheilung der Elektrolyte 524
Leitfähigkeit reiner Elektrolyte 525
Ihre Abhängigkeit von der Temperatur 527
Ihre Aenderung bei Aenderung des Aggregatzustandes 529
Leitfähigkeit von Glas 530
Leitfähigkeit von Gemengen 531
Leitfähigkeit der Lösungen 531
Ihre Abhängigkeit von Concentration 532
Aequivalentleitfähigkeit, Molecularleitfähigkeit 534
Ihre Abhängigkeit von Concentration 535
Einfluss von Hydrolyse und Hydratisirung 536
Einfluss des Lösungsmittels 537
Abnorme Elektrolyte 541
Amphotere Elektrolyte 543
Hauptregel der Aequivalentleitfähigkeit 544
Ausnahmen von der Hauptregel 545
Leitfähigkeit und Polymerisation 546
Einfluss der Temperatur 547
Maximum der Leitfähigkeit 552
Nullpunkt der Leitfähigkeit 552
Leitfähigkeit und kritische Temperatur 554
Abhängigkeit des Temperatureinflusses von der Concentration 555
Arrhenius' Temperaturformel 557
Andere Formeln 558
Leitfähigkeit und Druck 560
Ostwald's Leitfähigkeitsregeln 562
Ostwald's und Bredig's Berechnungen 564

c) Theorie der Ionenleitung, Ionenwanderung.

Strombewegung und freie Elektricität 565
Condensatorwirkung an den Elektroden 566
Strombewegung in Metallen und durch Ionen 567

Seite
Freie Ionen an der Oberfläche 568
Die Ionen bei Oeffnen und Schliessen des Stromes 569
Die Ionen bei Herausziehen der Elektroden 569
Ionenleitung und das Ohm'sche Gesetz 570
Schwierigkeit aus der Nothwendigkeit freier Ionen 570
Gleichheit der positiven und negativen Gesammtionenladung . 571
Schwierigkeit aus den Nebenvorgängen über die die Leitung bewirkenden Ionen 572
Theorie der Stromleitung durch Ionen 575
Formeln für Leitfähigkeit und Aequivalentleitfähigkeit . . . 576
Allgemeingültigkeit 578
Leitfähigkeit und Dissociation 579
Beweglichkeit der Ionen 580
Erstes Kohlrausch'sches Gesetz der Leitfähigkeit 581
Theorie der Ionenbewegung 583
Ionenbewegung und Reibung 585
Formeln für gemischte Elektrolyte 587

d) Leitfähigkeit und innere Reibung.

Reciprocität zwischen Leitfähigkeit und Reibung 588
Nachweis von Arrhenius, Reyher, Wagner u. A. 588
Nachweis von Grotrian aus Temperatureinfluss auf Leitfähigkeit und Reibung 591
Kohlrausch's Hypothese der Ionenhüllen 593
Reibung und Concentration 594
Reibung und Wassermenge, Regel von Wagner 595
Reibung und Moleculargewicht des Elektrolyts 597
Reibung und Constitution 598
Regeln für die Reibung 600
Nachweis der Gegenregeln für die Leitfähigkeit 601
Nachweis von Walden für verschiedene Lösungsmittel . . . 605
Leitfähigkeit und Diffusionsgeschwindigkeit 607
Reibungsformel von Arrhenius 608
Ihre theoretische Unzulässigkeit 608
Neue Reibungsformeln 610
Schliessliche Leitfähigkeitsformeln 613

e) Beweglichkeiten, Ueberführungs- und Wanderzahlen. Zweites Gesetz von Kohlrausch.

Gleichungen für die Beweglichkeiten der Ionen 614
Kohlrausch'sches Gesetz von der Unabhängigkeit der Beweglichkeiten der Kationen und Anionen 614
Bedingungen für dieses Gesetz 615
Theoretische Folgerungen 616
Hittorf's Ueberführungs- und Wanderzahlen 616
Ueberführungszahlen und Beweglichkeiten, Formeln von Kohlrausch 617
Bestimmung der Ueberführungszahlen nach Hittorf 617
Unmittelbare Bestimmung der Beweglichkeiten nach Lodge . 620
Ueberführungszahlen und Stromstärke 620
Ueberführungszahlen und Temperatur 621
Abnorme Ueberführungszahlen 623
Ueberführungszahlen und Concentration 623
Grenzwerthe der Ueberführungszahlen 626
Abhängigkeit vom Lösungsmittel 626

Seite
Ionenbeweglichkeiten nach F. Kohlrausch 629
Grenzbeweglichkeiten 630
Bestätigung des Kohlrausch'schen Gesetzes und Abweichungen von ihm 630
Leitfähigkeit und Temperatur 637
Beweglichkeit und Moleculargewicht 638
Einfluss der Ionenhülle auf die Beweglichkeit 639
Beweglichkeit und das periodische Gesetz 642
Bredig's Regeln für die Beweglichkeit 644
Beweglichkeit und Temperatur 646
Absolute Geschwindigkeit der Ionen 647
Ladung der Ionen 648
Kraftwirkung der Ionen 649

99. Leitfähigkeit und Dissociation:

a) Das Arrhenius'sche Gesetz.

Dissociation und Leitfähigkeit, Formel von Arrhenius . . . 650
Der van't Hoff'sche Factor i und die Leitfähigkeit 651
Prüfung des Arrhenius'schen Gesetzes durch Arrhenius und van't Hoff 652
Berechnungen und Prüfungen von Jahn 654
Prüfungen von Walden 657
Andere Prüfungen 659
Uebereinstimmung und Nichtübereinstimmung zwischen dem Arrhenius'schen Gesetz und den Gleichungen für Gefrierpunktserniedrigung u. s. f. 659

b) Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, Theorie der Verdünnungsgleichungen.

Ostwald's Ableitung seines Verdünnungsgesetzes 660
Das Ostwald'sche Gesetz als Dissociationsgleichung für binäre Elektrolyte 662
Allgemeine Theorie und genaue Formeln 663
Abhängigkeit von den besonderen Vorgängen 665
Einbeziehung der Polymerisation 666
Möglichkeit einer Umkehrung des Ostwald'schen Gesetzes . 667
Polymerisirung, Depolymerisirung und Dissociation 669
Schwinden und Umkehrung des Einflusses der Verdünnung . 672
Polymerisationsgrad und Polymerisationsgleichungen 673
Möglichkeit und Unmöglichkeit expliciter Formeln 675
Einbeziehung der Hydratisirung 677
Einbeziehung der Hydrolysirung 680
Schliessliche Bedeutung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes 681
Berechnung von Planck 681
Concentrationsberechnung 682

c) Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz und die Erfahrung. Andere Gesetze.

Ostwald's Prüfung seines Gesetzes für organische Säuren . . 684
Prüfung durch andere 687
Prüfung des Ostwald'schen Gesetzes für anorganische Elektrolyte 688
Dissociationscoëfficient des Ostwald'schen Gesetzes und Temperatur 691

Seite
Entsprechende Wärmetönung der Dissociation 692
Verdünnungsgleichung von Rudolphi 695
Verdünnungsgleichung von van't Hoff 696
Prüfung beider Gleichungen 697
Deutung dieser Gleichungen 698
Gleichungen von F. Kohlrausch 699
Gleichungen von Storch, Euler, Bancroft u. A. 702
Theorie von Schükareff 704
Ihre Unzulässigkeit 705
Correction der Ostwald'schen Formel für Reibung 706

d) Jahn's Erweiterung der Dissociationstheorie.

Allgemeine Darstellung der Energie 707
Jahn's Correctionen für intramoleculare Wirkungen 708
Kritik der Bedeutung 708
Jahn's Erweiterung der Dissociationsformeln 711
Vollständigkeit der Planck'schen Dissociationslehre 713

e) Kritik der Dissociationsberechnung aus der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung und Vergleichung mit dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz. Theorie von Nernst.

Die Gefrierpunktsformel 714
Jahn's Prüfung dieser Formel bei üblicher Dissociationsberechnung 716
Jahn's Erweiterung der Formel nach seiner Dissociationstheorie 717
Anpasssung an die übliche Dissociationsberechnung 717
Feststellung der Bedeutung der Gefrierpunktsformel 718
Unmöglichkeit des Ueberganges von einer Lösung zu einer anderen 719
Bedeutung der Formel nur für eine Lösung 721
Jahn's Ableitung der Gefrierpunktsgleichung 722
Unzulässigkeit dieser Ableitung 723
Unmöglichkeit, mit der Gefrierpunktsformel absolute Dissociationen zu bestimmen 725
Beschränkung auf Dissociationsunterschiede und bei einer Lösung 725
Aenderung bei Uebergang von Lösung zu Lösung 727
Gefrierpunktsgleichung nach Göbel 729
Ihre Uebereinstimmung mit der Dissociationsgleichung 729
Berücksichtigung von Hydratation und Hydrolyse 730
Verschiedenheit der Bedingungen für die Dissociationsgleichung und die Gefrierpunktsgleichung 731
Versuch einer Correction der Dissociationsgleichung 732
Berücksichtigung der Nebenvorgänge 733
Dissociation und Vertheilungsgleichgewicht 734
Versuche von Rothmund und Drucker 735
Verhältniss zur Ermittelung aus Gefrierpunktsbeobachtungen . 737
Nernst's Gleichungen für die osmotischen Drucke 738
Entsprechende Gefrierpunktsgleichung 739

100. Zusammengesetzte Lösungen:

Leitfähigkeit und Zusatz von Nichtelektrolyten, Untersuchungen von Arrhenius 739

Seite
Einfluss der Verdünnung 740
Einfluss der Viscositätsänderung 741
Einfluss der Temperatur 743
Untersuchungen von Holland, Strindberg u. A. 744
Verhalten von Mischungen aus Schwefelsäure und Salpetersäure 746
Normales Verhalten der Mischungen 748
Leitfähigkeit und Isohydrie, Untersuchungen von Arrhenius 748
Bedingungen der Isohydrie 751
Isohydrie und Molekelnconcentration 753
Noyes' Berechnungen aus Löslichkeitsbeeinflussung 754
Hoffmann's und Langbeck's Berechnungen nach Jahn's Dissociationstheorie 758
Elektrolyte mit gemeinsamem Ion 760
Verhältniss zu Nernst's Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung 761
Gleichgewichtsbedingungen in Elektrolytmischungen 762
Formeln von Osaka und Arrhenius 764
Barmwater's Leitfähigkeitsformeln 765
Untersuchungen von Schrader und von Hopfgartner. . . 766
Vermischung und Dissociationsänderung 768
Versuche von Hoffmeister 770
Gefrierpunktserniedrigung gemischter Lösungen 771
Untersuchungen von Abegg 771
Untersuchungen von Le Blanc und Noyes 775
Andere Untersuchungen 776

101. Leitfähigkeit und Affinität:

Arrhenius' Theorie der Avidität 779
Anwendung auf isohydrische Lösungen 780
Arrhenius' Versuche 783
Ostwald's Auffassung der Affinität und Maass derselben . . 785
Affinität und Dissociation 785
Die Dissociationscoëfficienten als Ostwald'sche Affinitätscoëfficienten 786
Ostwald's Untersuchungen an organischen Säuren 786
Affinität, Dissociation und chemische Structur 787
Bredig's Untersuchungen über Affinität und Dissociation der Basen 789
Rudolphi's Berechnungen nach seiner Formel 790
Regeln nach Rudolphi 791
Bestätigung der Affinitätsberechnung nach Ostwald 791
Nernst's Ansicht vom chemischen Gleichgewicht 792

Siebzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus (Schluss). Elektrolyse, Stromenergie, Stromerzeugung, Polarisation.

102. Elektrolyse:

Begriff der Elektrolyse 794
Grotthus' Veranschaulichung 795
Andere Auffassung 795

Seite

a) Kräfte bei der Elektrolyse, die Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse.

Helmholtz' Theorie der Contactwirkungen 796
Nebenvorgänge bei der Elektrolyse 798
Elektrolyse der Schwefelsäure und anderer Elektrolyte 798
Einfluss des Lösungsmittels 800
Einfluss der Elektroden 801
Passivirung 802
Faraday's Beispiele 802
Die drei Faraday'schen Gesetze 803
Das elektrochemische Aequivalent 804
Berechnung der universellen Constante 805
Tafel der elektrochemischen Aequivalente 806
Bestätigung der Faraday'schen Gesetze 807
Berücksichtigung der Nebenvorgänge 810
Die Faraday'schen Gesetze für gemischte Elektrolyte . . . 811
Nernst's und Riesenfeld's Theorie der geschichteten Elektrolyte 812
Anwendung zur Bestimmung der Ueberführungszahlen . . . 815
Stoffausscheidungen an Schichtgrenzen 817

b) Die Ionen und ihre Ladungen, Oxydation und Reduction.

Frage der Werthigkeit der Ionen 818
Ostwald's Schema der Entstehung der Ionenladung und Umladung 819
Oxydation und Reduction 820
Anodische und kathodische Vorgänge 820
Arten der Oxydation und Reduction 820
Umkehrbarkeit und Nichtumkehrbarkeit 821
Stufenweise Oxydation und Reduction 821
Gesetz der Ladungsumlagerungen 822
Katalytische Wirkung 823
Elektrolytische und chemische Oxydation und Reduction . . . 823
Einfluss der Elektroden, Temperatur u. s. f. 825
Ostwald's Schematisirung der oxydirenden Stoffe 826
Desgleichen der reducirenden Stoffe 827
Neigung der Ionen zur Valenzerniedrigung 828
Gegensatz zwischen organischen und nicht organischen Stoffen 828
Ort der Ladung auf den Ionen 829

c) Energie bei der Elektrolyse, Peltierwärme.

Energiegleichung 829
Stromenergie und chemische Energie in Zersetzungszellen . . 830
Untersuchungen von Jahn an Zellen ohne Nebenvorgänge . . 830
Einfluss der Nebenvorgänge 832
Frage der Wasserzersetzung 833
Jahn's Untersuchungen für Zellen mit Nebenvorgängen . . . 834
Berechnung von Verbrennungswärmen aus Energieermittelungen 834
Besondere Wärmen in Zellen 838
Unpolarisirbare und polarisirbare Elektroden 838
Jahn's Untersuchung über die besonderen Wärmen in Zellen 839
Localisirung der besonderen Wärmen an den Elektroden . . . 841
Berechnung aus Polarisation 842
Peltiereffecte an den Elektroden 843

Seite
Berechnung der besonderen Wärmen als Peltiereffecte 844
Untersuchungen von Gockel über Thermoeffecte 846
Untersuchungen von Gill 847
Untersuchungen von Donle 849
Ebert's Vergleichung der elektrischen Energie der Ionen mit der chemischen 850
Helmholtz' Ausspruch über chemische Energie 850

103. Elektrolyse und galvanische Erzeugung des elektrischen Stromes:

Gegenseitigkeit von Elektrolyse und galvanischer Stromerzeugung 851

a) Erste Theorie des galvanischen Stromes, Untersuchungen über die Verwandelbarkeit chemischer Energie in elektrische.

Hypothese der vollständigen Verwandelbarkeit der chemischen Energie in Elektrolyse 851
Thomson-Helmholtz'sche Gleichung 851
Beschränkte Uebereinstimmung mit der Erfahrung 852
Untersuchungen von F. Braun 853
Untersuchungen von Jahn 855
Untersuchungen von Hittorf 856
Rechnungen von F. Braun über Verwandelbarkeit von Energien 859
F. Braun's Versuch, die Abweichung vom Thomson-Helmholtz'schen Gesetz zu erklären 862

b) Helmholtz' Theorie des galvanischen Stromes, elektromotorische Kraft und freie Energie.

Vorgang in einem Kation-Concentrationselement mit Ueberführung 863
Die verschiedenen Energien in einem solchen Element 864
Berechnung der elektromotorischen Kraft aus dem angenommenen Kreisprozess 865
Grundgleichungen 865
Ableitung der Arbeiten 867
Schlussgleichung 868
Einführung der Rechenelemente 868
Prüfung der Formel durch Helmholtz an J. Moser's Untersuchungen 869
Ausdehnung auf Anionelemente 871
Einführung der van't Hoff'schen Beziehungen in die Helmholtz'schen Gleichungen 872
Die Nernst'sche Form der Helmholtz'schen Gleichungen . 876
Jahn's Erweiterung nach seiner Dissociationslehre 876
Helmholtz' Theorie der freien Energie 878
Elektromotorische Kraft aus freier Energie 879
Helmholtz' Berechnungen für ein Concentrationselement ohne Ueberführung 879
Prüfung der Formel durch Helmholtz 882
Einführung der van't Hoff'schen Beziehungen in Helmholtz' Gleichungen 882
Die Nernst'sche Form 884
Helmholtz' Ableitung der Verdünnungswärme aus seiner Theorie 884

Seite

Das Helmholtz'sche Theorem über die secundäre Wärme und den Einfluss der Temperatur auf die elektromotorische Kraft 886
Czapski's Untersuchungen und das Helmholtz'sche Theorem 886
Entsprechende Untersuchungen von Nernst 888
Desgleichen von Jahn u. A. 889
Dolezalek's Anwendung der Helmholtz'schen Theorie auf Secundärelemente 890
Vergleichung mit der Erfahrung 892
Gockel's Vergleichung der Temperaturänderung der elektromotorischen Kräfte mit thermoelektrischen Einflüssen . . . 893
Erweiterung der Helmholtz'schen Theorie durch Gans . . 895
Typen der Elemente 895
Gans' allgemeine Gleichungen 896
Elektromotorische Kraft und Druck 898
Ueberführungszahlen und Druck 899
Gans' Erweiterung des Helmholtz'schen Theorems 901

104. Elektromotorische Kraft und Dissociation, Oxydations- und Reductionselemente, Gaselemente, Elemente mit gemischten Elektroden und Elektrolyten, elektrolytische Thermoelemente, elektrometrische Analyse:

Gesichtspunkte von van't Hoff 902

a) Allgemeine Gleichungen, einfache Elektrolyte und gemischte.

Elektromotorische Kraft und freie Energie 903
Einführung der Planck'schen Ausdrücke für die freie Energie 904
Ableitung der Contactpotentiale für einfache Elektrolyte . . . 904
Ableitung für gemischte Elektrolyte 908
Die Ueberführungs- (Diffusions-) Potentiale 910
Berechnung des Factors der Potentiale 911

b) Concentrationselemente und verwandte andere Elemente.

Classification 912
Kationelemente 913
Potentiale 913
Helmholtz-Nernst'sche Gleichungen 914
Dolezalek's Berechnung für Elemente mit flüchtigem Elektrolyt 917
Unabhängigkeit vom Gegenion 919
Elemente mit geschmolzenem Elektrolyt 920
Anionelemente 921
Elemente vom Typus des Daniellelements 923
Elemente mit Depolarisatoren 924
Knüpfer's Untersuchungen und Berechnungen 924
Concentrationselemente mit verschiedenen Elektrolyten 926
Luther's Theorie der Vertheilungselemente 928
Vertheilungselemente und Concentrationselemente 931
Einfluss des Lösungsmittels und der Concentration 932
Erfahrung über Vertheilungselemente 933
Abel's Erweiterung der Luther'schen Theorie 934
Elemente mit Zwischenvorgängen 935

Seite

Untersuchungen von Haber und Russ 935
Beeinflussung des Ueberführungspotentials durch Zusätze . . 937
Theorie von Abegg und Bose und von Sackur 937
Erfahrung 940

c) Oxydations- und Reductionspotentiale und -Elemente, Gasketten, Superoxydelektroden.

Ionenvertauschungen 941
Luther's Sätze und Versuche 943
Oxydations- und Reductionspotentiale bei Ladungsänderung . 945
Untersuchungen von Peters 946
Uebertragung von Potentialen 948
Materielle Oxydation und Reduction 950
Untersuchungen von Bancroft über Oxydations- und Reductionselemente 951
Gasketten 953
Gleichungen 953
Untersuchungen von Smale für Wasserstoff- und Chlorelektroden 955
Theorie der Sauerstoffelektroden 960
Untersuchungen von Smale über solche und über andere Elektroden und Vergleichung mit der Theorie 961
Vermeintliche Contactpotentiale zwischen Elektrolyten . . . 966
Einführung strengerer Formeln 967
Nernst's Theorie der Oxydations- und Reductionselemente . 969
Untersuchungen darüber von Nernst und Sand 970
Superoxydelektroden 973
Theorie und Untersuchungen von Tower 973
Reactionen in Säurelösungen 974
Reactionen in Laugen 976
Haber's Theorie über Abhängigkeit von Reactionsgeschwindigkeit 977
Haber's Untersuchungen des Reductionspotentials von Nitrobenzol 980
Einfluss des Elektrodenmaterials 982
Gegenerfahrungen 983

d) Amalgamketten, gemischte Elektroden.

Untersuchungen von Turin u. A. 984
Gemischte Elektroden 985
Untersuchungen von Herschkowitsch 986
Theorie von Nernst 987
Prüfung durch Ogg 989
Phasenlehre 990

e) Elektrolytische Thermoketten.

Thermokraft zwischen Elektrolyten und Elektroden 992
Theorie von Nernst 992
Versuche von Nernst 994
Desgleichen von Hagenbach und von Gockel 995
Untersuchungen von Ebeling 996
Umkehrung der Thermokraft 1000
Thermokraft zwischen Elektrolyten 1000
Untersuchungen von Duane 1001

Seite

f) Berechnung von Dissociation, Löslichkeit, Ionenbeweglichkeit, Ueberführung u. s. f. aus elektromotorischen Kräften.

Bodenstein und Geiger's Berechnung der Dissociation . . 1004
Untersuchungen und Berechnungen von Victor Sammet . 1005
Concentrations- und Dissociationsberechnungen von Jahn . . 1009
Berechnungen von Beweglichkeiten und Ueberführungszahlen 1011
Berechnungen von Löslichkeiten nach Ostwald 1012
Goodwin's Untersuchungen 1013
Elektrometrische Titrirmethode 1017

105. Kinetisch-hydrodynamische Theorien der galvanischen Kette von Nernst und Planck. Diffusions- (Ueberführungs-) ketten:

a) Osmotische Theorie von Nernst.

Lösungstensionen 1017
Nernst's Formeln 1018
Ueberführung in die Helmholtz'schen 1019
Jahn's Bemerkungen zur Nernst'schen Anschauung . . . 1020
Auflösung von Metallen 1021
Theorie der Localströme 1021
Untersuchungen von Palmaer und Ericson Auren 1022
Absolute Grösse der Lösungstensionen 1023

b) Planck's Theorie. Diffusions-Ueberführungspotentiale.

Planck's Grundgleichungen 1024
Erweiterung 1027
Energieumsätze 1028
Besondere Fälle 1030
Freie Elektricität innerhalb eines Elektrolyts 1031
Planck's Theorie für Elemente mit zwei sich berührenden Lösungen 1032
Erweiterung 1035
Die Planck'sche transcendente Gleichung 1037
Andere Wendung der Planck'schen Theorie 1038
Neue Formeln 1039
Bedingungen der Planck'schen Theorie 1040
Nachweis hierfür 1042
Ausnahmefall 1045
Gültigkeit der neuen Formeln 1046
Verhältniss der Ueberführungszahlen 1047
Behn's Gleichungen 1048
Neue Gleichungen 1049
Besondere Fälle nach Planck's Theorie und den neuen Formeln 1049
Schwierigkeit aus der Unkenntniss der Ionendiffusion 1053
Planck's Theorie und Erfahrung 1054
Untersuchungen von Negbauer 1054
Untersuchungen von Nernst und Pauli 1057
Behn's Untersuchungen über die relative Diffusion der Ionen 1058

c) Nernst's thermodynamische Theorie des chemischen Gleichgewichts und Anwendung zur Berechnung der elektromotorischen Kräfte.

Theorie für nicht condensirte Systeme 1059
Annahme für die Wärmetönung 1060

Seite

Gleichungen für Gleichgewichtsconstante, Dampfdruck und Uebergangswärme 1060
Einführung der physiko-chemischen Constanten 1060
Satz von Reactionsenergie und chemischer Energie 1062
Grundhypothese 1063
Zurückführung der Berechnung der Reaktionsconstanten auf physikalische Umwandlungsconstanten 1064
Berechnung der Constanten aus Dampfspannungsgleichungen 1065
Verschiedene Methoden zur Bestimmung der Coëfficienten in der Entwickelung für die Wärmetönung und der Reactionsconstanten nebst Anwendungen 1066
Tabelle der Reactionsconstanten 1074
Bewahrheitungen der Theorie 1075
Berechnung der elektromotorischen Kraft der Chlorknallgaskette 1078
Gleichungen für Schmelztemperatur 1079
Umwandlung fester Modificationen in einander 1082
Heterogene Systeme 1082
Theorie für condensirte Systeme 1083
Anwendung auf Umwandlung von prismatischem Schwefel in octaëdrischen und Vergleichung mit den Erfahrungsergebnissen von Brönstedt 1085
Anwendung auf die Bildung krystallwasserhaltiger Salze . . 1087
Berechnung elektromotorischer Kräfte 1088

106. Polarisation:

Verschiedene Arten der Polarisation 1089
Wirkung der polarisirten Elektroden als gemischte Elektroden 1090
Hauptsatz der Polarisationslehre 1091

a) Theorie der Polarisation.

Polarisation durch Uebergang der Ionen in die Substanz der Elektroden 1091
Polarisation bei oberflächlicher Aenderung der Elektroden . 1092
Maximum der Polarisation und Minimum des Stromes . . . 1094

b) Abscheidungsspannung, Zersetzungsspannung und Ueberspannung.

Le Blanc's Untersuchungen über Abscheidungsspannungen . 1096
Tabelle der Zersetzungsspannungen 1097
Abhängigkeit vom Elektrolyt 1098
Abscheidungsspannung und elektromotorische Kraft 1098
Gang der Polarisation mit polarisirender Kraft 1100
Ueberspannung 1101
Unipolare Elektroden und Spannungsverlust 1102
Unabhängigkeit der Zersetzungsspannung vom Elektrolyt . . 1103
Unabhängigkeit der Ionenwirkungen von einander 1104

c) Abhängigkeit der Polarisation von Concentration, Stromstärke, Temperatur. Uebergangswiderstand, anomale Polarisation, Passivität, Folge der Abscheidung.

Tafel's Untersuchung über Polarisation und Concentration . 1105
Le Blanc's Untersuchung 1107
Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke nach Tafel 1107
Desgleichen nach Jahn 1108

Seite
Untersuchungen von Jahn und Schönrock 1109
Wiedeburg's Darstellung unter Annahme freiwilliger Depolarisation 1111
Schwierigkeiten in der Theorie 1113
Gockel's Untersuchungen zur Jahn'schen und Wiedeburg'schen Theorie 1114
Depression der Potentiale 1116
Uebergangswiderstand und Polarisation 1117
Untersuchungen von Koch und Wüllner 1117
Polarisationsstösse 1120
Untersuchungen von Wolf Johannes Müller 1120
Passivirbarkeit und Activirbarkeit der Elektroden 1122
Verhalten zum Ohm'schen Gesetz 1123
Regel der Vorgangsfolge 1124
Abscheidungsfolge 1125
Polarisation und Temperatur 1125
Untersuchungen von Jahn und von Tafel 1125
Bodländer's Berechnung von Concentrationen aus Polarisation 1128
Prüfung des Helmholtz'schen Theorems durch Polarisation 1130

d) Polarisationscapacität.

F. Kohlrausch's Theorie der Polarisationscapacität 1131
Abhängigkeit der Capacität von der polarisirenden Kraft. Scott's Untersuchungen 1132
Polarisation und Wechselstrom 1134
Theorie von Kohlrausch 1134
Theorie von Warburg 1135
Phasenverschiebung der Polarisation 1136
Polarisationscapacität 1137
Untersuchungen und Berechnungen von Frl. Else Neumann 1138
Untersuchungen von F. Krüger 1141
Untersuchungen von M. Wien 1142

e) Polarisationsstrom, Depolarisation, Reststrom.

Polarisationsstrom 1145
Klein's Untersuchung über Depolarisation 1146
Unterschied zwischen anodischer und kathodischer Depolarisation 1147
Klein's Theorie der Depolarisation 1148
Einfluss der Temperatur 1149
Reststrom 1150
Theorie von Jahn 1150
Untersuchungen von Cottrell und Grassi 1154
Theorie von Nernst 1156
Untersuchungen von Nernst und Merrian 1156

Namen- und Sachregister 1158

Sechzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus (Fortsetzung), Stromleitung und Elektrolyse.

Die Leitung des elektrischen Stromes geschieht, soweit die bestehenden Erscheinungen lehren, auf zwei Arten: durch (wirkliche oder scheinbare) Fortbewegung der Elektricität selbst oder durch Fortführung der Elektricität mit Substanz als Trägerin. Man nennt bekanntlich die erste Art der Leitung die metallische, die zweite Art die elektrolytische oder Ionenleitung. Jene erfolgt ohne andere Aenderungen im Leiter, als solche, welche secundär geschehen, zum Beispiel durch die Erwärmung des Leiters. Letztere unter unmittelbarem Eingriff in die Beschaffenheit des Leiters, indem Substanzen in ihm geordnet und nach entgegengesetzten Enden geführt werden. Leiter mit metallischer Leitung heissen Leiter erster Classe, Leiter mit elektrolytischer bezeichnet man als Leiter zweiter Classe, gegenwärtig als Elektrolyte. Für uns kommt wesentlich die elektrolytische Leitung in Frage; doch muss auch die metallische Leitung besprochen werden, wegen gewisser Verhältnisse, die auch thermodynamisch von Wichtigkeit sind.

97. Metallische Leitung, Elektronen.

Von der metallischen Leitung ist schon gelegentlich der Behandlung der Theorien der Thermoelektricität von Kohlrausch, Riecke und Drude gesprochen. Man kann sich demnach den Elektronenstrom entweder als wirklichen Schwarm von freien Elektronen, der sich zwischen den Substanzmolekeln des Leiters bewegt, vorstellen, oder als Schwarm von Elektronen, der nur von Molekeln zu Molekeln geht, so dass es sich mehr um einen stetigen geregelten Austausch von Elektronen zwischen den Molekeln handelt als um eine Bewegung der Elektronen, wobei im letzteren Falle die Elektronen auch an Molekeln gebunden sein können. Allem Anscheine nach sind es wesentlich die negativen

Elektronen, welche sich dabei bewegen oder austauschen, die positiven Elektronen verharren mehr an den Molekeln. Wenn man die Existenz freier Elektronen überhaupt nicht anerkennen will, sondern alle Elektronen als an Substanz festhaftend ansieht, muss man annehmen, dass diejenigen Massentheilchen (Corpuskeln), welche negative Elektronen besitzen, sich von den Molekeln viel leichter losreissen als diejenigen, denen positive Elektronen zukommen. In diesem Falle kann es sich auch bei der metallischen Leitung nicht um freie Bewegung der Elektronen mit ihren Trägern handeln, sondern nur um geregelten Austausch von Molekeln zu Molekeln, sonst müsste ja die metallische Leitung mit den gleichen substanziellen Veränderungen des Leiters verbunden sein wie die elektrolytische; metallische Leitung wäre von elektrolytischer dem Wesen nach überhaupt nicht verschieden. Letzteres aber trifft sicher nicht zu, wie schon das entgegengesetzte Verhalten der beiden Leitungsarten gegenüber Temperaturänderungen beweist. Wir halten also an der grundsätzlichen Verschiedenheit der metallischen Leitung von der elektrolytischen noch fest und sehen in jener, wie bemerkt, entweder eine Bewegung freier Elektronen oder einen intermolecularen Austausch freier oder an Substanz gebundener Elektronen. Geht man vom elektrischen Widerstande aus, so ist noch eine andere Betrachtungsweise möglich, die später dargelegt werden wird.

Wenn der metallisch leitende Stromkreis in sich geschlossen ist, läuft die Bewegung der Elektronen oder der intermoleculare Austausch mit und ohne Substanz in sich zurück. Beständen nicht innere Hindernisse für die Bewegung oder den Austausch, die ähnlich wirken wie Reibungswiderstände, und wären die elektrodynamischen und elektromagnetischen Aeusserungen nicht vorhanden, so würde sich also der betreffende leitende Körper in keiner Weise von einem gleichen, aber stromlosen, unterscheiden. Dabei ist aber von allen Vorgängen und Aenderungen, die in der Umgebung des Stromes stattfinden und mit ihm eingetreten sind, völlig abgesehen. Es ist sehr wohl möglich und von Einigen sogar wahrscheinlich gemacht [1]), dass diese auch auf die Beschaffenheit des leitenden Körpers Einfluss haben. Ein solcher Einfluss aber, soweit er die Leitung betreffen würde, kann selbst für elektrische Schwingungen sehr hoher Frequenz doch immerhin nur sehr gering sein.

Die metallische Leitung ist, wie der Name schon besagt, eine Eigenschaft vor allem der Metalle, sodann der Kohle (soweit sie überhaupt leitet), ferner anscheinend gewisser Modificationen von Selen, Tellur, Phosphor, Schwefel und einiger Schwefelverbindungen. Doch

[1]) Sanford, Zeitschr. f. physik. Chem. **11**, 431 (1890); Grimaldi u. Planaria, ebenda **19**, 510 (1896).

gehen, abgesehen von den Befunden an Kohle, die Ansichten über die Deutung der Ergebnisse bei den anderen Nichtmetallen gegenwärtig noch sehr weit aus einander, und selbst die Kohle weicht darin von den Metallen ab, dass sich ihre Leitfähigkeit Temperaturänderungen gegenüber anders verhält als die der Metalle, nämlich wie die der Elektrolyte.

Silber scheint von allen bisher untersuchten reinen Metallen die grösste Leitfähigkeit zu haben (etwa das 65fache der Leitfähigkeit des Quecksilbers gleicher Temperatur), Wismuth die geringste (etwa drei Viertel von der Leitfähigkeit des Quecksilbers gleicher Temperatur). Im Uebrigen weichen die von verschiedenen Forschern erhaltenen Ergebnisse sehr von einander ab, denn die Leitfähigkeit der Metalle wird ungemein durch ihren physikalischen Zustand und durch Beimengungen beeinflusst. So haben die Herren Jäger und Diesselhorst [1]) von der Deutschen Physikalisch-Technischen Reichsanstalt an Metallen von ausserordentlicher chemischer Reinheit gearbeitet und gleichwohl an einem und demselben Metallstück nicht unerhebliche Unterschiede zwischen den Bestimmungen der Leitfähigkeit je nach der Stelle des Stückes, an der die Bestimmung stattgefunden hatte, ermittelt. Blei verhielt sich am besten, da bei ihm die grössten Unterschiede nur bis 3 pro Mille gingen. Zinn und Kupfer am schlechtesten, bei jenem Metall reichten sie bis 38 pro Mille, bei diesem sogar bis 54 pro Mille. Cadmium gab grösste Unterschiede bis 7 pro Mille, Wismuth bis 15 pro Mille, Zink bis 11 pro Mille. Wenn Gold auch nur einen Zusatz von 0,6 Proc. Silber erhält, sinkt seine Leitfähigkeit fast um ein Viertel ihres Betrages. Das letztere Beispiel zeigt, dass eine Beimengung sogar dann eine Herabsetzung der Leitfähigkeit eines Metalles bewirken kann, wenn sie selbst besser leitet als dieses Metall, da Silber einen erheblich geringeren elektrischen Widerstand hat als Gold. Aehnliche Erfahrungen haben Kirchhoff und Hansemann [2]) gemacht. Stücke aus einem und demselben Stabe Kupfer gaben Leitfähigkeiten, die sich bis um 25 Proc. ihres Betrages von einander unterschieden.

Dieses ist von Wichtigkeit für die Beurtheilung der Leitfähigkeit der Metalllegirungen und Amalgame. Diese ist also keine additive Eigenschaft der Metalle, wenigstens nicht allgemein. Legirungen aus Blei, Zinn, Cadmium, Zink sollen allerdings in ihren Leitfähigkeiten sich additiv verhalten; die Leitfähigkeit soll sich nach den Raummengen der gemischten Metalle aus den Leitfähigkeiten dieser Metalle berechnen. Für solche dagegen aus Wismuth, Antimon, Platin, Eisen, Aluminium, Kupfer, Natrium, Gold, Silber, Thallium und wohl noch für andere findet das nicht statt. Im Allgemeinen tritt eine verhältnissmässige Verringerung der Leitfähigkeit ein, wie wir gesehen haben, mitunter sogar unter den Werth der Leitfähigkeit des schlechtest leitenden Metalles der

[1]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3, 351. — [2]) Wiedem. Ann. 13, 416 (1881).

Legirung. Das Einzelne hängt von dem Mischungsverhältniss der Metalle in der Legirung ab. Es kann die Leitfähigkeit der Legirung von der des stärkst leitenden Metalles bis zu der des schwächst leitenden stetig fallen, oder bis zu einem Minimum unter die des schwächst leitenden sinken und dann wieder steigen u. s. f.

Bei Amalgamen steigt in der Regel die Leitfähigkeit mit wachsendem Procentgehalt des zugesetzten Metalles, wenn auch nicht immer im Verhältniss der zugesetzten Menge. In einzelnen Fällen soll in der Leitfähigkeit nach einem ersten Ansteigen weiterhin ein Sinken und zuletzt wieder ein Ansteigen erfolgen.

Allgemeine Gesichtspunkte fehlen leider noch und sind auch schwer zu gewinnen, da Legirungen und Amalgame anscheinend weder den ausschliesslich physikalischen Mischungen noch den chemischen Verbindungen — selbst nur nach Art der Hydrate — zugeschrieben werden können. Bei denjenigen Legirungen, die kernige Structur haben, wird ein Theil der relativen Widerstandserhöhung den besonderen Verhältnissen an der Berührungsfläche zwischen den Kernen und dem umgebenden Metall zuzuschreiben sein; es werden Uebergangswiderstände hinzukommen, die sich zu den metallischen Widerständen addiren und letztere so vergrössern. Diese besonderen Verhältnisse werden keine anderen sein als die schon behandelten, denen die Contactkräfte ihre Entstehung verdanken. Aus der Theorie der Ströme ist auch bekannt, dass die Stromlinien an solchen Flächen Brechungen und Knickungen erfahren können und bei schräger Incidenz erfahren. Hierauf kommen wir noch zurück.

Auch bei reinen Metallen ist für die Leitfähigkeit die innere Structur mit entscheidend. So haben gezogene Drähte andere Leitfähigkeit als gegossene Stäbe, wofür zahlreiche Beispiele vorliegen. Metalle, die ihre Structur stetig ändern, aus einer Modification in eine andere übergehen, zeigen dementsprechend einen stetig sich ändernden Widerstand. Herr Oberbeck fand für einen „aus ammoniakalischer Silberlösung durch Seignettesalz hergestellten Silberspiegel“

nach Tagen . . .	1	4	40	70	98	203	437	641
als Widerstand . .	19,7	14,2	11,2	8,5	6,76	3,15	2,96	2,84

also eine stetige Zunahme der Leitfähigkeit, die nicht anders als durch stetige Umwandlung des Silbers aus einer schlecht leitenden Modification in eine andere, gut leitende, zu erklären ist. Bekanntlich leiten auch die verschiedenen Modificationen der Kohle, des Schwefels, Selens, Phosphors u. m. a. die Elektricität verschieden stark, selbst wenn sie metallisch leiten. Dass bei Krystallen die Leitfähigkeit von der Richtung des Stromes abhängt, ist deshalb selbstverständlich; wie auch erklärlich wäre, wenn dieses bei einer Legirung ebenfalls stattfände.

Die Leitfähigkeit der reinen Metalle nimmt mit wachsender Temperatur, von den tiefsten Temperaturen bis zu den höchsten stetig ab, der Widerstand steigt also an. Diese Regel scheint ohne Ausnahme

zu bestehen und soll nach einigen dahin führen, dass die Leitfähigkeit eines reinen Metalls im absoluten Nullpunkt der Temperatur unendlich gross wird. Hierfür liegt gegenwärtig eine grosse Zahl von Beispielen vor, von denen nur einige anzuführen sind. In allen bedeutet τ die Temperatur in Graden Celsius, $\varkappa$ oder σ die Leitfähigkeit oder den Widerstand, bezogen auf irgend eine Einheit, α oder β die relative mittlere Abnahme oder Zunahme bei steigender Temperatur für je ein Grad Celsius, gerechnet von 0° bis zu der betreffenden Temperatur. Nach Wroblewski[1]) ist für Kupfer:

τ	$\varkappa$	σ
+ 100	0,699	—
0	1,000	0,0030
— 103	1,743	0,0072
— 146	2,657	0,0115
— 193	6,231	0,0261
— 200	8,729	0,0386

Man sieht, dass das Anwachsen von $\varkappa$ mit fallender Temperatur viel rascher geschieht als der Temperatur proportional, für eine mittlere Temperatur von + 50° C. beträgt es kaum den zehnten Theil von dem für eine solche von — 100° C. und wohl kaum den hundertsten Theil von dem für eine Temperatur in der Nähe von — 200° C. Zu anderen Ergebnissen sind die Herren Fleming und Dewar gelangt, die eine grosse Zahl von Metallen untersucht haben[2]). So ist nach ihnen:

Gold			Silber			Eisen		
τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$
+100	3025	—	+100	2055	—	+100	14 731	—
0	2197	0,003 77	0	1468	0,004 00	0	9 065	0,006 25
— 44	1849	0,003 58	— 42,3	1241	0,003 66	— 39,2	7 168	0,005 33
— 81,9	1548	0,003 61	— 81,9	1021	0,003 72	— 81,9	5 318	0,005 05
—106,1	1367	0,003 56	—197,1	390	0,003 73	—197,1	1 220	0,004 39
—197,1	681	0,003 58	—	—	—	—217	725	0,004 24
—	—	—	—	—	—	—222,2	660	0,004 17

Blei			Kupfer			Aluminium		
τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$	τ	$\sigma \times 10^9$	$\beta_{0-\tau}$
+100	28 756	—	+100	2229	—	+100	3827	—
0	20 380	0,004 11	0	1561	0,004 28	0	2665	0,004 35
— 44,6	16 868	0,003 86	— 39,4	1297	0,004 29	— 44,3	2166	0,004 23
— 81,9	14 056	0,003 79	— 81,9	1024	0,004 20	— 81,9	1738	0,004 25
—197,1	6 029	0,003 57	—197,1	289	0,004 13	—106,1	1480	0,004 19
—	—	—	—219,2	161	0,004 09	—197,1	506	0,004 11
—	—	—	—223,2	144	0,004 07	—219,2	325	0,004 01

[1]) Wiedem. Ann. **26**, 27 ff. (1885). — [2]) Winkelmann, Handb. der Physik **4** [2], 355 ff. Die Zahlen für den Temperaturcoëfficienten habe ich der leichteren Uebersichtlichkeit wegen gerechnet.

Auch nach diesen Versuchen nimmt der Widerstand mit fallender Temperatur ab, die Leitfähigkeit also zu, jedoch, wie alle mitgetheilten Zahlen für β erweisen, höchstens der Temperatur proportional; in einigen Fällen, wie namentlich bei Eisen, Blei, Aluminium u. a., in geringerem Maasse als die Temperatur fällt. Letzteres gilt selbst für Kupfer, wofür Wroblewski einen so stark anwachsenden Einfluss der Temperatur mit fallender Höhe ermittelt hat. Gleichwohl scheint auch nach den Versuchen der englischen Forscher der Widerstand mit sinkender Temperatur gegen Null, die Leitfähigkeit gegen Unendlich zu convergiren.

Noch ist aus den obigen Zusammenstellungen zu ersehen, dass die Reihenfolge der Metalle in Bezug auf ihre Leitfähigkeit von der Temperatur abhängt. Bei Temperaturen über etwa -90^0 C. leitet Silber besser als Kupfer, bei Temperaturen unterhalb dieser Grenze umgekehrt Kupfer besser als Silber. Auffallender noch ist das Verhalten von Eisen und Gold, bei $+100^0$ C. ist der Widerstand des ersteren Metalles fast fünfmal so gross wie der des letzteren, bei -200^0 C. kaum noch zweimal so gross. Convergirt der Widerstand aller Metalle mit fallender Temperatur wirklich gegen Null, so ist ein Annähern aller Widerstände gegen einander allerdings von vornherein zu erwarten. In Verbindung mit der Umkehrung aber, wie sie beispielsweise für das Verhalten von Silber und Kupfer festgestellt ist, führt das zum Schlusse, dass die Abhängigkeit des Widerstandes der Metalle von der Temperatur nicht dieser proportional geht.

Letzteres wird durch Untersuchungen bei höheren Temperaturen bestätigt. Für Temperaturen zwischen 0^0 und 60^0 C. findet Herr Guilleaume [1]) für Quecksilber, in sehr guter Uebereinstimmung mit entsprechenden Ergebnissen der Herren Jäger und Kreichgauer [2]):

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}000\,881\,\tau + 0{,}000\,001\,010\,\tau^2).$$

Für Platin scheint als Mittelformel zwischen 0^0 und 500^0 aus mannigfachen Versuchen zu folgen:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}003\,906\,\tau - 0{,}000\,000\,8\,\tau^2).$$

Es nimmt hiernach bei Platin die Abhängigkeit von der Temperatur mit steigender Temperatur ab. Dürfte man z. B. den Geltungsbereich der Gleichung nach oben hin beliebig ausdehnen, so träte ein Maximum des Widerstandes ein bei 2441^0; das ist zwar eine gegenwärtig erreichbare Temperatur, aber Platin schmilzt schon bei etwa 1800^0. Bis zum Schmelzpunkt also nimmt nach der Gleichung der Widerstand des Platins ständig zu. Ein solch ständiges Anwachsen des Widerstandes mit steigender Temperatur bis zum Schmelzpunkt hat sich auch für die anderen Metalle ergeben. Ausnahmen von dieser Regel haben sich durch den Einfluss von Beimengungen erklären lassen.

---

[1]) Compt. rend. 115, 414. — [2]) Wiedem. Ann. 47, 513 (1892).

Rechnet man mit der Formel für Platin in der Richtung fallender Temperaturen, so wäre $\sigma = 0$ bei etwa $\tau = -245^0$ C., statt bei -273^0 C. Da der für den zweiten Coëfficienten angenommene Werth immerhin unsicher ist, darf die obige Abweichung nicht befremden. Es handelt sich ja ausserdem nur um Interpolationsformeln. William Siemens fand z. B. als Widerstandsformel für Platin eine Gleichung $a + b\tau + c\sqrt{\tau}$, woselbst b und c beide positive Werthe hatten.

Für andere Metalle lauten die Angaben der verschiedenen Forscher, wenn auch nicht ganz so übereinstimmend, doch nicht übermässig verschieden. Setzt man allgemein

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + \beta_1 \tau + \beta_2 \tau^2),$$

so ist nach allen Beobachtern β_1 positiv [1]), und auch für β_2 finde ich immer das gleiche — in der Regel positive — Zeichen angegeben, so dass wohl nach Allem der Einfluss der Temperatur mit wachsender Höhe dieser in der Regel ansteigen würde. Und dabei sind die mitgetheilten Werthe für β_2 nicht einmal als gering zu bezeichnen. So würde nach Herrn Bénoit [2]) die Gleichung für Silber zwischen 0^0 und 860^0 C. zwar lauten:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}003\,972\,\tau + 0{,}000\,000\,687\,\tau^2),$$

woselbst der Betrag des quadratischen Gliedes auch für $\tau = 1000^0$ nur etwa ein Fünftel von dem des linearen erreicht. Aber für Stahl soll sein:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}004\,978\,\tau + 0{,}000\,007\,351\,\tau^2),$$

und hier giebt das quadratische Glied schon bei 700^0 C. fast soviel wie das lineare. Aehnlich für Zinn nach dem gleichen Forscher:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}004\,028\,\tau + 0{,}000\,005\,83\,\tau^2),$$

während aus den Angaben der Herren Matthiesen und Bose [3]) sich für dieses Metall berechnet:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + 0{,}003\,603\,\tau + 0{,}000\,006\,82\,\tau^2),$$

was von der obigen Bénoit'schen Formel in den Zahlenwerthen für die Coëfficienten freilich nicht unerheblich abweicht. Für andere Metalle bestehen ganz entsprechende Abweichungen. Und so ist hinsichtlich der wirklichen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur quantitativ vieles noch ungewiss, während qualitativ zwischen den verschiedenen Angaben ziemlich gute Uebereinstimmung herrscht.

Bei Metalllegirungen ändert sich die Leitfähigkeit mit der Temperatur in der Regel in geringerem Maasse als bei den reinen Metallen,

---

[1]) Ueber das Verhalten des Wismuths in niederen Temperaturen herrscht noch einige Ungewissheit. — [2]) Compt. rend. 76, 342 (1873). Die Zusammenstellung in Winkelmann's Handbuch d. Physik 4 [2], 352 enthält einige Druckfehler, für Pd und Pt sind die Zahlen β mit dem negativen Zeichen zu versehen, β für Silber muss 0,000 009 848 lauten, und überhaupt sind alle β durch 10 zu dividiren. — [3]) Pogg. Ann. 115, 355 (1862).

wie folgende Zusammenstellung einiger Zahlen für den Widerstand erweist [1]):

Legirung	Temperatur °C.					
	100°	18°	0°	— 80°	— 100°	— 182°
	Widerstand in B. A. Einheit					
Platin-Silber:						
$^1/_3$ Pt + $^2/_3$ Ag . . .	27 400	26 905	26 824	26 311	26 108	25 537
Neusilber	35 712	34 688	34 534	33 664	33 280	32 512
Platiniridium:						
0,2 Ir + 0,8 Pt . . .	31 848	29 870	29 390	27 504	26 712	24 440
Platinrhodium:						
0,1 Rh + 0,9 Pt . .	18 417	14 532	13 719	10 778	9 834	7 134
Phosphorbronze . . .	9 071	8 581	8 483	8 054	7 883	7 371

Aehnlich verhielten sich viele andere Legirungen. Nur bei den Legirungen Platinrhodium, Aluminiumkupfer (0,06 Al + 0,94 Cu) und einigen wenigen anderen fand sich ein etwas rascheres Fallen des Widerstandes mit steigender Temperatur. Doch ist selbstverständlich das Verhältniss der Zusammensetzung, die Concentration, mit entscheidend. Eigenartig verlaufende Zahlen ergaben sich für Manganin (0,04 Ni + 0,12 Mn + 0,84 Cu), hier stieg erst der Widerstand mit abnehmender Temperatur, um später (von etwa — 100° C. ab) wie bei allen anderen Legirungen oder Metallen bei weiterem Sinken der Temperatur zu fallen. Stellt man für Legirungen die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur durch eine lineare Gleichung, $\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + \beta\tau)$, dar, die also für Manganin nicht zutreffen würde, so ist hiernach die Grösse β für sie viel kleiner als für reine Metalle; während sie bei diesen zwischen etwa 0,001 und 0,007 schwankt, liegt sie bei jenen zwischen 0,0002 und 0,004. Insbesondere zeigt das sogenannte Constantan (0,6 Cu + 0,4 Ni) eine sehr geringe Beeinflussung des Widerstandes durch die Temperatur.

Setzt sich der Widerstand einer Legirung aus einem metallischen Widerstande und einem Uebergangswiderstande zusammen, so würde hiernach der letztere nicht den Gesetzen jenes folgen. Dementsprechend scheint auch der Widerstand der Legirungen nicht im absoluten Nullpunkt der Temperatur zu verschwinden, wie für reine Metalle anzunehmen war. Bei diesem absoluten Nullpunkt würden die Legirungen nur noch den Uebergangswiderstand äussern, der dann nicht Null wäre, wenigstens nicht, soweit aus den vorliegenden Beobachtungen durch Extrapolation geschlossen werden kann. Das hat, wie wir später sehen werden, theoretisch einige Bedeutung.

[1]) Aus Winkelmann, Handbuch d. Physik 4 [2], 354, nach den Versuchen von Dewar und Fleming.

Beim Uebergang in den flüssigen Zustand ändert sich der Widerstand der Metalle plötzlich, und zwar wächst er in der Regel an, bei Wismuth und Antimon nimmt er jedoch ab. So war nach De la Rive[1]) in Einheiten der Leitfähigkeit des Quecksilbers bei 21° C.:

		Zinn	Zink	Blei	Cadmium	Wismuth	Antimon
x	fest	4,4	5,2	1,9	5,0	0,43	0,59
	flüssig . . .	2,0	2,6	1,0	2,8	0,73	0,84

Wie die ersten vier Metalle verhalten sich auch Quecksilber, Kalium, Natrium, Thallium u. a. Für festes Quecksilber zeigt sich sogar die Leitfähigkeit viermal so gross wie für flüssiges. Hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur folgen geschmolzene Metalle der gleichen Regel wie feste, doch ist sie bei ihnen nicht so erheblich wie bei diesen. Aehnliches gilt für die Legirungen ohne Wismuth und Antimon, während bei den Legirungen mit diesen beiden Metallen naturgemäss die Zusammensetzung mit entscheidet. Nach den Versuchen von Herrn C. L. Weber[2]) fällt der Widerstand einer Zinn-Wismuthlegirung beim Schmelzen, steigt also die Leitfähigkeit an, solange der Wismuthgehalt etwas mehr beträgt als 55 Proc., unterhalb dieser Grenze überwiegt der Einfluss des Zinns, und der Widerstand steigt an. Wismuth- und Antimonlegirungen werden also bei gewissen Zusammensetzungen ohne Widerstandsänderung aus dem festen in den flüssigen Zustand übergehen, die Curven der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur wird dann den Schmelzpunkt ohne Unstetigkeit passiren, während sie sonst an dieser Stelle nach der einen oder nach der anderen Seite umknickt.

Uebrigens verhalten sich die Legirungen mit Antimon und Wismuth wie Metalle, sie leiten also metallisch, worüber die Untersuchungen von E. Elsässer[3]) zu vergleichen sind, der Legirungen Sb_2Zn_3, Sb_2Cu_3, $SbAg_3$, Sb_4Sn_3, Bi_2Pb_3 auf ihre Leitfähigkeit geprüft und in keinem Falle Zersetzung gefunden hat.

Für concentrirte flüssige Amalgame glauben die Herren Vicentini und Cataneo[4]) die Beziehung

$$\sigma_{12} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (v_1 + v_2)}{\sigma_1 v_2 + \sigma_2 v_1}$$

festgestellt zu haben, in der die σ die Widerstände des Amalgams und seiner Componenten, die v die Volumina, nach denen das Quecksilber mit dem betreffenden Metall gemischt ist, bedeuten. Für so hohe Temperatur, dass dieses Metall für sich schmelzen würde, ermitteln sie aus der obigen Gleichung den Widerstand dieses geschmolzenen reinen

[1]) Compt. rend. 57, 698 (1863). — [2]) Wiedem. Ann. 34, 577 ff. (1888). — [3]) Ibid. 8, 455 (1879). — [4]) Beibl. f. Phys. 1892, S. 676.

Metalles. Ich vermag aber nicht zu sagen, in welcher Weise, ohne einen Kreisschluss zu begehen.

Wir wenden uns nun zu einigen allgemeineren Betrachtungen.

Die ersten Untersuchungen von Arndtsen[1]) aus dem Jahre 1858 hatten für einige Metalle, Platin, Kupfer, Silber, Aluminium und Blei, lineare Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur ergeben, und es fand sich für Temperaturen zwischen 0° und 150° C. als Coëfficient der Temperatur im Durchschnitt von Zahlen, die zwischen 0,0033 und 0,0039 lagen, der Betrag 0,003 66. Clausius[2]) machte nun darauf aufmerksam, dass diese Grösse dem Ausdehnungscoëfficienten der idealen Gase gleichkommt, und schloss, dass anscheinend der Widerstand der Metalle proportional der absoluten Temperatur anwächst, also sei

$$1) \qquad \sigma = \sigma_0 \frac{\vartheta}{\vartheta_0}, \quad \varkappa = \varkappa_0 \frac{\vartheta_0}{\vartheta}.$$

Eisen bildete nach den Versuchen Arndtsen's eine Ausnahme. Spätere Untersuchungen haben die obige Beziehung nur in grossen Zügen bestätigt. Die schon erwähnten von Matthissen und v. Bose[3]) ergaben im Durchschnitt aus Untersuchungen an den Metallen Ag, Cu, Au, Zn, Cd, Sn, Pb, As, St, Bi, Th, Fe, K, Na:

$$\varkappa = \varkappa_0 (1 + 0{,}003\,853\,\tau + 0{,}000\,008\,624\,\tau^2)$$

zwischen 0° und 100°. Hieraus würde als mittlerer Temperaturcoëfficient für den Widerstand folgen 0,004 26 und eine geringere Zahl, wenn das Eisen aus der Berechnung ausgenommen werden sollte. Die ferneren Untersuchungen der Herren Bénoit, Dewar und Fleming, sowie Jäger und Diesselhorst ergaben im gleichen Temperaturintervall für den mittleren Temperaturcoëfficienten, wenn man die Zahl für Quecksilber ausschliesst, 0,003 86, 0,004 37, 0,004 29. Nur der aus Herrn Bénoit's Versuchen abgeleitete mittlere Temperaturcoëfficient entspricht einigermaassen der Vermuthung von Clausius. Namentlich übel für die Clausius'sche Vermuthung ist, dass nach fast allen neueren Untersuchungen der Temperaturcoëfficient nicht unerheblich grösser ist als der Coëfficient der Gasausdehnung, denn das Mittel aus sämmtlichen vier Beobachtungsreihen an je 14 bis 19 Metallen ergiebt 0,004 20, was von dem theoretischen Werthe 0,003 67 doch bedeutend abweicht. Und endlich haben, wie hervorgehoben, alle bisherigen Beobachtungen dargethan, dass einfache lineare Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur bei der überwiegenden Zahl der reinen Metalle überhaupt nicht den Thatsachen entspricht. Man könnte vielleicht annehmen, dass wenigstens die Leitfähigkeit umgekehrt proportional der absoluten Temperatur sich ändert, aber auch dem stehen die Unter-

[1]) Pogg. Ann. 104, 1 ff. (1858). — [2]) Ibid. 104, 656 (1858). — [3]) Ibid. 115, 355 (1862).

suchungen entgegen. So kann man der Annahme einer Proportionalität des Widerstandes mit der absoluten Temperatur nur theoretisch einigen Werth beimessen und praktisch sie lediglich als erste Annäherung gelten lassen, die in gewissen Fällen, so bei Eisen und Nickel einerseits, Quecksilber und anderen geschmolzenen Metallen, sowie Legirungen und Amalgamen andererseits, fast ganz versagt.

Eigenthümlich verhält sich Kohle, welche insofern metallisch leitet, als sie bei Stromdurchgang keine Zersetzungserscheinungen zeigt. Siemens und Beetz haben schon nachgewiesen, dass der Widerstand dieser Substanz mit wachsender Temperatur abnimmt, statt, wie bei den Metallen, zuzunehmen. Eingehende Untersuchungen des Herrn Muraoka[1]) thun dar, dass der Widerstand als quadratische Function sich darstellt,

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 + \beta_1 \tau + \beta_2 \tau^2),$$

woselbst β_1 sich immer negativ, β_2 positiv erwies. Für Graphit war die Gleichung

$$\sigma_\tau = \sigma_0 (1 - 0{,}000\,739\,\tau + 0{,}000\,000\,273\,\tau^2).$$

Für andere Kohlenarten fanden sich Werthe für β_1 zwischen -000156 und $-0{,}000425$, für β_2 zwischen $+0{,}000\,000\,129$ und $0{,}000\,000\,915$. Jedenfalls nimmt der Widerstand mit von 0^0 C. wachsender Temperatur zuerst ab, um später von gewisser höherer Temperatur an mit weiter wachsender Temperatur, wie bei den Metallen, zuzunehmen. Für Graphit würde die Grenztemperatur liegen bei etwa 1360^0 C., für andere Kohlenarten würde sie geringer sein, so für eine der untersuchten Kohlenarten nur etwa 150^0 C. betragen.

Hiernach ist hinsichtlich der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur Kohle von den Metallen doch zu trennen.

Die Clausius'sche Annahme hat Herrn F. Auerbach[2]) zu einer nicht uninteressanten Bemerkung Anlass gegeben. Bekanntlich ist die innerhalb einer Zeit dt entstehende Temperaturerhöhung $d\vartheta$ der in der gleichen Zeit auftretenden Wärmevermehrung dQ proportional. Es handle sich um einen sehr dünnen Leiter vom specifischen Widerstand σ. Die bei der Temperatur ϑ in der Zeit dt entstehende Joulewärme im Drahte ist dann $\frac{E^2 q\, dt}{\mathfrak{L}\sigma}$ [Bd. III, 1, S. 334, Gl. 3_3)], die durch Strahlung nach Aussen verlorengehende $-bh\,dt$, woselbst h das äussere Strahlungsvermögen des Drahtes bedeutet und b ein Factor ist, der von der Länge $\mathfrak{L}$ und dem Umfange des Drahtes abhängt und durch die gewählten Einheiten bestimmt wird. Hiernach haben wir

$$2) \qquad d\vartheta = \lambda \left(\frac{E^2 q}{\mathfrak{L}\sigma} - bh \right) dt.$$

[1]) Wiedem. Ann. 13, 307 (1881). — [2]) Ibid. 8, 479 ff. (1879).

λ ist dem Reciproken der specifischen Wärme c der Substanz des Drahtes und seiner Masse M proportional. Indem noch gesetzt wird $\frac{E^2 q}{\mathfrak{L}} = a$, kann a für unveränderliche Stromstärke als constant und wegen des geringen Einflusses, den ϑ auf $\mathfrak{L}$ und q hat, auch als von ϑ unabhängig angesehen werden. Es ist dann

$$2_2) \qquad M c d\vartheta = \left(\frac{a}{\sigma} - bh\right) dt,$$

oder

$$2_3) \qquad M c \sigma d\vartheta = (a - bh\sigma)\, dt.$$

Herr Auerbach betrachtet nun den besonderen Fall, dass

$$3) \qquad c\sigma = \mu \frac{d(h\sigma)}{d\vartheta}$$

ist, woselbst μ eine Constante bedeuten soll. Man hat alsdann

$$4) \qquad M\mu\, d(h\sigma) = [a - b(h\sigma)]\, dt$$

und die Gleichung wird integrabel und ergiebt

$$5_1) \qquad a - b(h\sigma) = A e^{-\frac{b}{M\mu} t}$$

mit A als Integrationsconstante. Die Grösse h ist bekanntlich eine Function der Temperaturdifferenz zwischen Draht und Umgebung, die mit dieser Differenz verschwindet. Die Temperatur der Umgebung sei nun und bleibe ϑ'. Wenn der Strom zu fliessen beginnt, ist $\vartheta = \vartheta'$, σ sei dann σ', und wir haben

$$5_2) \quad a - b(h\sigma) = a e^{-\frac{b}{M\mu} t}; \quad h = 0, \quad \sigma = \sigma', \quad \text{für } \vartheta = \vartheta'.$$

Das Weitere hängt von der Annahme ab, die wir für σ, c, h als Functionen von ϑ machen. Setzen wir, was ja am nächsten liegt,

$$6) \qquad \begin{cases} \sigma = \sigma'[1 + \alpha_1(\vartheta - \vartheta') + \alpha_2(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots], \\ c = c'[1 + \beta_1(\vartheta - \vartheta') + \beta_2(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots], \\ h = h'[(\vartheta - \vartheta') + \gamma_2(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots), \end{cases}$$

so giebt die Gleichung 3)

$$7) \quad \sigma' c' [1 + (\alpha_1 + \beta_1)(\vartheta - \vartheta') + (\alpha_2 + \beta_2 + \alpha_1\beta_1)(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots] = \mu\sigma' h' [1 + 2(\alpha_1 + \gamma_2)(\vartheta - \vartheta') + 3(\alpha_1\gamma_2 + \alpha_2 + \gamma_3)(\vartheta - \vartheta')^2 + \cdots],$$

also

$$8) \qquad c' = \mu h', \quad \sigma' c' (\alpha_1 + \beta_1) = 2\mu\sigma' h' (\alpha_1 + \gamma_2),$$
$$\sigma' c' (\alpha_2 + \beta_2 + \alpha_1\beta_1) = 3\mu\sigma' h' (\alpha_1\gamma_2 + \alpha_2 + \gamma_3), \ldots$$

Aus diesen Gleichungen folgt dann

$$9) \quad \mu = \frac{c'}{h'}, \quad \alpha_1 = \beta_1 - 2\gamma_2, \quad 2\alpha_2 = \beta_2 + \beta_1^2 - 5\beta_1\gamma_2 + 6\gamma_2^2 - 3\gamma_3.$$

Giebt es Substanzen — es brauchen durchaus nicht Metalle zu sein — für die die obigen Beziehungen zwischen den Temperaturcoëfficienten des elektrischen Widerstandes, der specifischen Wärme und der Aussenstrahlung erfüllt sind, so ist für sie die Bewegung der Temperatur allgemein durch die einfache Exponentialformel unter 5_1) und 5_2) bestimmt. Aber gerade für Metalle scheinen mir die obigen Beziehungen in der Regel nicht erfüllbar. Schon die zweite von ihnen erregt Bedenken, denn β_1 ist für Metalle sehr klein, $2\gamma_2$ dagegen hat einen nicht unerheblichen und dazu positiven Werth, so dass der Coëfficient α_1 negativ würde, während er dem Früheren zu Folge positiv sein muss.

Herr Auerbach hat eine andere Darstellung für die σ, c, h gewählt und ist dadurch zu einer anderen Fragestellung gelangt. Er setzt:

$$10) \qquad \begin{cases} \sigma = \sigma_0 (1 + a_1\tau + a_2\tau^2 + \cdots), \\ c = c_0 (1 + b_1\tau + b_2\tau^2 + \cdots), \\ h = h_0 [\tau - \tau' + \gamma(\tau - \tau')^2 + \cdots], \end{cases}$$

woselbst die τ Celsiusgrade bedeuten sollen und τ' also $= \vartheta' - 273$, die Temperatur der Umgebung in solchen Celsiusgraden angiebt.

Die Bedingungsgleichung unter 3) führt dann zu den Beziehungen

$$11) \qquad c_0 = \mu h_0 [1 - (a_1 + 2\gamma)\tau' + a_1\gamma\tau'^2],$$
$$c_0 (a_1 + b_1) = \mu h_0 [2(a_1 + \gamma) - 2\tau'(2a_1\gamma + a_2) + 2a_2\gamma\tau'^2], \text{ u. s. f.}$$

Bleiben wir in allen Darstellungen unter 10) bei der ersten Potenz von τ bezw. $\tau - \tau'$ stehen, so wird

$$c_0 = \mu h_0 (1 - a_1\tau'), \quad c_0 (a_1 + b_1) = \mu h_0 (2a_1),$$

somit

$$a_1 + b_1 = \frac{2a_1}{1 - a_1\tau'}.$$

Für Metalle ist b_1 sehr klein selbst gegen a_1, somit

$$a_1 = -\frac{1}{\tau'}.$$

Man kann diese Gleichung (wie selbstverständlich alle Gleichungen unter 11) überhaupt) in doppelter Weise auffassen. Entweder setzt sie diejenige Temperatur der Umgebung fest, die herrschen muss, wenn eine so einfache Bewegung der Temperatur im Drahte, wie durch die Gleichung unter 5_1) oder 5_2) dargestellt, soll stattfinden können. Da a_1 erfahrungsmässig bei Metallen nahezu $\frac{1}{273}$ ist, wäre dann $\tau' = -273$, d. h. $\vartheta' = 0$, die Umgebung müsste die absolute Temperatur Null haben. Oder, man betrachtet τ' als bekannt und erhält dann a_1. Nun sagt Herr Auerbach: Da die Bewegung der Temperatur nach den Beziehungen unter 5) eine besonders einfache ist, wird sie auch nur bei einer besonderen Temperatur der Umgebung erfolgen. Unter allen

Temperaturen giebt es aber allgemein nur eine Temperatur, der eine Besonderheit zuzuschreiben ist, das ist eben die Temperatur Absolut Null. Also wäre τ' von vornherein gleich -273 anzusetzen und man erhielte $a_1 = \frac{1}{273}$, was der Clausius'schen Vermuthung entspricht. Kaum brauche ich hervorzuheben, dass es sich hier nicht um eine Beweisführung handelt, zumal ja der Einfluss der Umgebung, ohne dass an der Substanz des Metalls irgend etwas geändert wird, lediglich durch Behandlung der Oberfläche des Drahtes, beliebig variirt und ganz aufgehoben werden kann, so dass ihre Temperatur gar nicht in Frage kommt. Das Einzige, was man aus der Auerbach'schen Theorie schliessen kann, ist, was oben hinsichtlich der Bedeutung der Gleichungen unter 9) gesagt ist. Auch ist ja die Darstellung unter 10) principiell gar nicht von der hier zuerst gewählten und dem Problem gemässen unter 6) verschieden. Die Theorie aber zeigt, dass man in der That unter Umständen elektrischen Widerstand, specifische Wärme und Strahlungsvermögen in endliche Beziehung zu einander bringen kann (vergl. auch S. 481).

Wegen der weiteren Näherungsrechnungen des Herrn F. Auerbach darf ich auf die Abhandlung selbst verweisen.

Im zweiten Bande dieses Werkes, S. 291, sowie in der ersten Hälfte des dritten Bandes, S. 374 u. f., ist schon auf das eigenartige Wiedemann-Franz'sche Gesetz hingewiesen, nach dem das Verhältniss der Wärmeleitung zur Elektricitätsleitung durch eine für alle Metalle und bei allen Temperaturen geltende Zahl soll dargestellt werden können. Es ist dann in dem letztgenannten Bande auf S. 383 hervorgehoben, dass nach Herrn L. Lorenz Unabhängigkeit von der Temperatur nicht bestehen, jenes Verhältniss vielmehr der absoluten Temperatur proportional sein soll, wie auch die an gleicher Stelle behandelte Drude'sche Theorie der Thermoelektricität ergab, und nicht minder die Riecke'sche. Hier ist nun das von der Erfahrung gelieferte Material zu betrachten und die Theorie weiter zu behandeln.

Die Entdecker[1]) jenes Gesetzes haben sich damit begnügt, die beiden Leitungsfähigkeiten $\overline{k}$ und $\varkappa$ (bezogen auf die Leitungsfähigkeiten des Silbers, die je gleich 100 gesetzt sind und genommen bei gewöhnlicher Temperatur) gegenüber zu stellen, nämlich:

	Cu	Au	Messing	Sn	Fe	Pb	Pt	Bi
$\overline{k}$	73,6	53,2	23,6	14,5	11,9	8,5	8,4	1,8
$\varkappa$	73,3	58,5	21,5	22,6	13,0	10,7	10,3	1,9

[1]) Pogg. Ann. 89, 530 (1853).

Sie schlossen auch nur, dass beide Leitfähigkeiten gleichen Gang zeigen und durch die gleichen Grössen bestimmt werden. Die genaueren Ermittelungen von G. Kirchhoff und G. Hansemann [1]) haben zu den in der folgenden Tabelle zusammengestellten Ergebnissen geführt:

Metall	Wärmeleitung $\bar{k}_{15}$ bei 15° C.	Elektricitätsleitung $\varkappa_{15}$ bei 15° C.	$\left(\frac{\bar{k}}{\bar{\varkappa}}\right)_{15}$	Mittel
Eisen I	0,1418	$7{,}12 \times 10^{-5}$	1992	2086
„ II	0,0964	$4{,}25 \times 10^{-5}$	2268	
„ III	0,1375	$6{,}88 \times 10^{-5}$	1999	
Blei I	0,0793	$4{,}78 \times 10^{-5}$	1659	1669
„ II	0,0853	$5{,}08 \times 10^{-5}$	1678	
Zinn I	0,1446	$9{,}24 \times 10^{-5}$	1565	—
Zink I	0,2662	$16{,}41 \times 10^{-5}$	1622	1630
„ II	0,2545	$15{,}53 \times 10^{-5}$	1639	
Kupfer	0,4152	$25{,}17 \times 10^{-5}$	1650	—

Die Einheiten sind absolute. Die Zahlen in der letzten Spalte stehen einander in der That ziemlich nahe, selbst die Zahlen für Eisen, das ja in Folge seiner Magnetisirbarkeit überhaupt besondere Verhältnisse in der Stromleitung zeigt, fallen nicht übermässig aus der Reihe der übrigen Zahlen heraus. Das Mittel aller Zahlen gäbe 1786. Von diesem Mittel weichen die Zahlen für Eisen [2]) nach der einen Richtung, die für alle übrigen Metalle nach der anderen Richtung ab. Lässt man also die Zahlen für Eisen fort, so wäre die Mittelzahl 1636, und davon betrüge die grösste Abweichung, bei Zinn, 71 (gegen $4^1/_2$ Proc.).

Weitere einer besonderen Betrachtung zu unterziehende Untersuchungen verdankt man Herrn L. Lorenz [3]), sie sind bei zwei Temperaturen ausgeführt, die in der Nähe von 0° C. und 100° C. lagen. Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse reducirt auf 0° C. und 100° C., wiederum in absoluten Einheiten:

Metall	Wärmeleitung		Elektricitätsleitung		$\frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}} \Big/ \frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$
	$\bar{k}_0$	$\bar{k}_{100}$	$\varkappa_0 \times 10^5$	$\varkappa_{100} \times 10^5$			
Kupfer	0,7198	0,7226	45,74	33,82	1574	2137	1,358
Magnesium	0,3760	0,3760	24,47	17,50	1537	2149	1,398
Aluminium	0,3435	0,3619	22,46	17,31	1529	2091	1,367
Messing (roth)	0,2460	0,2827	15,75	13,31	1562	2123	1,360
Cadmium	0,2200	0,2045	14,41	10,18	1527	2009	1,315

[1]) Wiedem. Ann. 13, 417 (1881). — [2]) Zu vergleichen insbesondere Reinganum, Physik. Zeitschr. 7, Nr. 21 (1906). — [3]) Ibid. 13, 422, 582 (1881).

Metall	Wärmeleitung		Elektricitätaleitung		$\frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}}$	$\frac{\bar{k}_{100}}{\varkappa_{100}} / \frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0}$
	$\bar{k}_0$	$\bar{k}_{100}$	$\varkappa_0 \times 10^5$	$\varkappa_{100} \times 10^5$			
Messing (gelb) . .	0,2041	0,2540	12,62	11,00	1617	2309	1,428
Eisen	0,1665	0,1627	10,37	6,628	1605	2455	1,530
Zinn	0,1528	0,1423	9,346	6,524	1635	2181	1,334
Blei	0,0836	0,0764	5,141	3,602	1627	2122	1,304
Neusilber	0,0700	0,0887	3,766	3,632	1858	2443	1,314
Antimon	0,0442	0,0396	2,199	1,522	2011	2603	1,294
Wismuth	0,0177	0,0164	0,929	0,630	1900	2510	1,372

Auch aus diesen Zahlen erhellt, dass das Verhältniss der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektricität für alle Metalle bei gleicher Temperatur nahezu das gleiche ist. Hier bleibt Eisen innerhalb der Reihe der meisten anderen Metalle und fallen Neusilber, Antimon und Wismuth heraus. Rechnet man die Verhältnisszahlen mit Hülfe des aus den letzten Spalten zu entnehmenden Temperaturcoëfficienten auf 15° C. um, so wird für

	Eisen	Blei	Zinn	Kupfer
$\frac{\bar{k}_{15}}{\varkappa_{15}}$ . . .	1733	1701	1717	1658

Die Zahl für Kupfer stimmt fast genau mit der von Kirchhoff und Hansemann ermittelten überein, die Zahlen für die anderen drei Metalle weichen von denen der genannten Forscher ab, jedoch nur bei Eisen erheblich, nämlich um 20 Proc., bei Blei dagegen um 2,4 Proc., bei Zinn um etwa 9 Proc.

Besonders bemerkenswerth ist aber, dass nach den Bestimmungen des Herrn L. Lorenz das Verhältniss der beiden Leitfähigkeiten in starker Abhängigkeit von der Temperatur steht. Aus den Zahlen in der letzten Spalte schliesst er, dass im Durchschnitt jenes Verhältniss der absoluten Temperatur proportional ist. Dieses hatte er schon im Jahre 1872 vermuthet[1]), und es ist schon in der ersten Abtheilung des dritten Bandes dieses Werkes gezeigt worden, dass die Elektronentheorie der Strom- und Wärmeleitung, wie sie von den Herren Riecke und Drude ausgebildet ist, zu der gleichen Annahme führt. Der Mittelwerth aller Zahlen in der letzten Spalte ergiebt in der That 1,363, wenig abweichend von der theoretischen Zahl 1,367. Im Durchschnitt hätte man also in der That

$$12_1) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \lambda \vartheta = 6{,}099\,\vartheta$$

Rechnet man die Wärmemengen in Wattsecunden und die Widerstände in Ohm, so ist (Bd. 3, 1, S. 237)

[1]) Pogg. Ann. 147, 429 (1872).

$$12_2) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = 25{,}64\,\vartheta \times 10^{-9}.$$

Im Einzelnen bestehen freilich erhebliche Abweichungen von diesem Durchschnittsergebniss. Hiernach werden das Wiedemann-Franz'sche Gesetz wie das L. Lorenz'sche in der That Durchschnittsgesetze sein, ohne dass wir zu sagen vermögen, welchen Umständen die zweifellos vorhandenen Abweichungen von diesen Gesetzen zuzuschreiben sind. Als Durchschnittsgesetze aber sind sie von höchstem Interesse.

Herr H. F. Weber[1]) hat geglaubt, das Wiedemann-Franz'sche Gesetz in der Weise berichtigen zu müssen, dass er das Verhältniss der Leitfähigkeiten als lineare Funktion der auf Volumeneinheit bezogenen specifischen Wärme darstellte, mit (bei gleicher Temperatur) für alle Metalle gleichen Coëfficienten. Demnach sollte allgemein sein, z. B. bei 0° C.:

$$13) \qquad \frac{\bar{k}_0}{\varkappa_0} = 877 + 136\,c\mu,$$

woselbst c die specifische Wärme in Grammcalorien und μ die Masse in Gramm von einem Cubikcentimeter der betreffenden Substanz ist. Die von ihm ermittelten Zahlenwerte für das Verhältniss der Leitfähigkeiten weichen aber zum Teil so sehr von allen anderen entsprechenden Zahlenwerthen ab, dass man einstweilen die Richtigkeit seiner Formel mit Recht hat anzweifeln müssen[2]). So sind die Werthe von $c\mu$ für Kupfer und Blei 0,815 und 0,330 also sehr verschieden von einander. Dementsprechend giebt er auch für das Verhältniss der Leitfähigkeiten an bei Kupfer 2007, bei Blei 1345 mit einer Differenz von + 662. Nach Herrn L. Lorenz sind die entsprechenden Zahlen 1574 und 1627 mit einer Differenz von — 53, ähnlich nach Kirchhoff und Hansemann 1650 und 1661 mit einer Differenz von — 11.

Zuletzt erwähne ich noch die sehr genauen Ermittelungen der Herren Jäger[3]) und Diesselhorst über die gleiche Verhältnisszahl. Sie geschahen nach einer von Herrn F. Kohlrausch[4]) angegebenen und theoretisch begründeten Methode mittelst elektrischer Heizung, welche jene Verhältnisszahl unmittelbar in einem Versuch zu bestimmen gestattete.

Fliesst durch einen Körper ein elektrischer Strom, der in ihm Temperaturverschiedenheiten hervorbringt und wird Wärme weder zugeführt noch abgeleitet, so giebt das Princip der Erhaltung der Energie für jede durch die Coordinaten x, y, z bestimmte Stelle des Körpers bei stationärem Zustand

---

[1]) Monatsberichte der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1880. — [2]) Zu vergleichen Kirchhoff und Hansemann in ihrer citirten Arbeit. — [3]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt 3, 273 ff. — [4]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Juli 1899.

14) $$0 = \varkappa\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right] + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial \bar{k}\frac{\partial \vartheta}{\partial z}}{\partial z},$$

woselbst V das Potential an der Stelle x, y, z bedeutet. Der mit $\varkappa$ multiplicirte Teil ist die an der Stelle x, y, z entstehende Joulewärme, der andere aus drei Gliedern zusammengesetzte Teil giebt die in gleicher Zeit durch Leitung an die gleiche Stelle gelangende Wärme [Bd. 1, S. 257, Formel 20_2); Bd. 3, 1, S. 334, Formel 3_3)]. Ausserdem muss sein [Bd. 3, 1, S. 192, Formel 48)]:

15) $$\frac{\partial \varkappa \frac{\partial V}{\partial x}}{\partial x} + \frac{\partial \varkappa \frac{\partial V}{\partial y}}{\partial y} + \frac{\partial \varkappa \frac{\partial V}{\partial z}}{\partial z} = 0.$$

Messen wir die V in Volt, die Widerstände in Ohm, so sind die Wärmemengen in Wattsecunden auszudrücken.

Das sind zwei partielle Differentialgleichungen für V und ϑ. Herr Kohlrausch wendet sie auf den Fall eines geraden zylindrischen, nicht ausstrahlenden Leiters an, indem er zugleich $\bar{k}$ und $\varkappa$ als nur von der Temperatur abhängig ansieht. Die Gleichungen geben für diesen Fall

16_1) $$\varkappa\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \bar{k}\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{\partial k}{\partial x} = 0,$$

17_1) $$\varkappa\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial \varkappa}{\partial x} = 0,$$

oder, indem $\frac{\partial \bar{k}}{\partial x}$ und $\frac{\partial \varkappa}{\partial x}$ durch $\frac{\partial \bar{k}}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, $\frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ ersetzt werden, und man noch zur Abkürzung schreibt

18) $$\frac{\partial \bar{k}}{\partial \vartheta} = \bar{k}', \quad \frac{\partial \varkappa}{\partial \vartheta} = \varkappa',$$

16_2) $$\frac{\varkappa}{\bar{k}}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\right)^2\frac{\bar{k}'}{\bar{k}} = 0,$$

17_2) $$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\partial V}{\partial x}\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{\varkappa'}{\varkappa} = 0,$$

oder, indem ϑ als Function von V angesehen wird:

16_3) $$\frac{\varkappa}{\bar{k}}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial V^2}\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \frac{\partial \vartheta}{\partial V}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\bar{k}'}{\bar{k}}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 = 0,$$

17_3) $$\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} + \frac{\varkappa'}{\varkappa}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 = 0,$$

woraus folgt, da $\frac{\partial V}{\partial x}$ von Null verschieden sein soll,

19) $$\frac{\varkappa}{\bar{k}} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial V^2} + \left(\frac{\bar{k}'}{\bar{k}} - \frac{\varkappa'}{\varkappa}\right)\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2 = 0.$$

Setzen wir

20) $$\frac{\bar{k}}{\varkappa} = \alpha,$$

so wird

21) $$\frac{1}{\alpha} + \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial V^2} + \frac{1}{\alpha}\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial V}\right)^2 \frac{\partial \alpha}{\partial \vartheta} = 0.$$

Diese Gleichung giebt als Integral

22) $$\int \alpha d\vartheta = -\tfrac{1}{2} V^2 + CV + C', \quad \frac{\partial \vartheta}{\partial V} = \frac{C - V}{\alpha},$$

woselbst C, C' Integrationsconstanten bedeuten, die sich durch die Verhältnisse an den Elektroden bestimmen. V_1, V_2 seien die Potentiale, ϑ_1, ϑ_2 die Temperaturen an den Elektroden, so haben wir

$$-\tfrac{1}{2} V_1^2 + C V_1 + C' = 0, \quad -\tfrac{1}{2} V_2^2 + C V_2 + C' = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \alpha d\vartheta,$$

somit

23) $$C = \frac{V_1 + V_2}{2} + \frac{\beta}{V_2 - V_1}, \quad C' = -\tfrac{1}{2} V_1 V_2 - \beta \frac{V_1}{V_2 - V_1},$$

woselbst

24) $$\beta = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \alpha d\vartheta$$

ist. Für gleich temperirte Elektroden wird β Null und

25) $$\int_{\vartheta_1}^{\vartheta} \alpha d\vartheta = \tfrac{1}{2}(V_1 - V)(V - V_2),$$

also nach dem Durchschnittsgesetz von L. Lorenz

26) $$\vartheta^2 - \vartheta_1^2 = \frac{1}{\lambda}(V_1 - V)(V - V_2).$$

Das Maximum der Temperatur tritt ein an der Stelle des mittleren Potentials, und es ist bestimmt durch

27) $$\vartheta_{max}^2 - \vartheta_0^2 = \frac{1}{4\lambda}(V_2 - V_1)^2 = 9\,750\,000\,(V_2 - V_1)^2.$$

V_1 und V_2 sind in Volt anzugeben. Ist $\vartheta_0 = 273$ und $V_2 - V_1 = 1$ Volt, so wird, ohne Ausstrahlung, die höchste erreichbare Temperatur $\vartheta = 3134$ oder 2861^0 C. Die Stelle im Stabe, an der sich diese Temperatur findet, hängt von den Werthen von V_1 und V_2 selbst ab. Ist beispielsweise eine Elektrode zur Erde abgeleitet, so wäre diese Stelle dort zu suchen, wo das Potential $^1/_2$ Volt herrscht. Dieses führe ich nur an wegen gewisser Berechnungen des Herrn L. Lorenz, die

später noch zu discutiren sind. Die Herren Jäger und Diesselhorst sind von der Kohlrausch'schen Gleichung unter 22) ausgegangen. Wegen der Benutzung dieser Gleichung und der Anordnung der Untersuchungen muss auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Die Ergebnisse aber sind im Folgenden zusammengestellt:

Metall	Leitungsverhältniss $10^8\left(\frac{\bar{k}}{\varkappa}\right)_{18^0}$	Leitungsverhältniss $10^8\left(\frac{\bar{k}}{\varkappa}\right)_{100^0}$	Temperaturcoëfficient in pro Mille
Aluminium	636	848	4,37
Kupfer	668	870	3,94
Silber	686	885	3,77
Gold	718	921	3,67
Nickel	699	910	3,93
Zink	672	871	3,85
Cadmium	706	909	3,73
Blei	715	938	4,07
Zinn	735	929	3,4
Platin	753	1017	4,64
Palladium	754	1021	4,69
Eisen	820	1096	4,36
Wismuth	964	1080	1,51
Rothguss	757	959	3,46
Constantan	1106	1314	2,39
Manganin	914	1110	2,74

Die Zahlen bestätigen die durchschnittliche Geltung des Wiedemann-Franz'schen wie des L. Lorenz'schen Gesetzes. Das Mittel der Temperaturcoëfficienten findet sich zu 0,003 65, also sehr genau dem L. Lorenz'schen Gesetze entsprechend. Im Einzelnen bestehen auch hier wieder sehr bedeutende Abweichungen gegen beide Gesetze, die nicht bloss den Unsicherheiten der Bestimmungen zuzuschreiben, sondern in der Natur der Sache begründet sind. Im Durchschnitt erhält man

$$12_3) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = 26{,}26\,\vartheta \times 10^{-9},$$

was mit der aus den L. Lorenz'schen Versuchen abgeleiteten Gleichung unter 12_2) auffallend gut übereinstimmt [1]). Die Mittelgleichung würde lauten

$$12_4) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = 25{,}95 \times 10^{-9}\vartheta$$

in praktischen elektromagnetischen Einheiten und 1 Wattsecunde als calorischer Einheit, dagegen

[1]) Vergl. auch spätere Versuche von Grüneisen, die für 18° C. ähnliche Resultate geliefert haben. Ann. f. Phys. 3, 43 (1900).

$12_5)$ $$\frac{\bar{k}}{\varkappa} = 6{,}175\,\vartheta$$

in absoluten elektromagnetischen Einheiten mit Grammcalorien als calorischer Einheit. Nimmt man absolute elektrostatische Einheiten und misst die Wärme in absoluten Arbeitseinheiten, so ist noch mit $J = 42{,}2 \times 10^6$ zu multipliciren und (Bd. 3, 1, S. 236) mit $\left(\frac{1}{9}10^{-20}\right)^{-1}$ zu dividiren, so dass wird

$12_6)$ $$\frac{\bar{k}}{\varkappa} = 28{,}954 \times 10^{-14}\,\vartheta$$

in absoluten elektrostatischen Einheiten mit Erg als Wärmeeinheit.

In Bd. 3, 1, S. 380 ff. habe ich die Drude'sche [1]) Theorie der Thermoelektricität entwickelt, und daselbst unter 111) die Drude'sche Gleichung mitgetheilt [2]):

28) $$\frac{\bar{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2 \vartheta.$$

Hieraus würde im Durchschnitt für alle Metalle und nach allen Untersuchungen folgen:

$29_1)$ $$\frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}660 \times 10^{-7}.$$

Ist $\bar{\psi}$ die mittlere Moleculargeschwindigkeit und m die wirkliche Masse einer Molekel, so haben wir $\mathfrak{g}\,\vartheta = {}^1/_2\, m\,\overline{\psi^2}$. Für Wasserstoff H_2 ist bei $\vartheta = 273$ das $\bar{\psi} = 184\,237$ (Bd. 1, S. 134), ferner nach Untersuchungen, die später besprochen werden, $\frac{2e}{m} = 2{,}896 \times 10^{14}$, somit

$29_2)$ $$\frac{\mathfrak{g}}{e} = \frac{1}{273}\,\frac{(184\,237)^2}{2{,}896 \times 10^{14}} = 4{,}29 \times 10^{-7}.$$

Von diesem Werthe für $\mathfrak{g}/e$ weicht der obige $4{,}66 \times 10^{-7}$ nicht erheblich ab.

Im Sinne der Drude'schen Theorie der Stromleitung hatte sich ergeben, dass das Wiedemann-Franz-L. Lorenz'sche Gesetz, das „Gesetz der Leitverhältnisse", wie wir es nennen wollen, eine Folge der Elektronentheorie ist, wenn nur eine Kernart an der Stromverbreitung betheiligt ist. Die zweifellos vorhandenen Abweichungen von diesem Gesetze sieht Herr Drude als Beweis dafür an, dass eben nicht bloss eine Kernart die Stromverbreitung besorgt und er erweitert seine Theorie auf Leitung zunächst mittelst zweier Kernarten, deren Zahl

[1]) Als ich das obige schrieb, lebte der so hoch begabte Forscher noch. Nun ist der edle Mann und grosse Gelehrte dahin. — [2]) Dort ist die Bezeichnung l statt $\varkappa$ gewählt.

ausserdem noch von der Temperatur abhängig sein soll. Nach Gleichung 109) auf S. 382 von Bd. 3, 1 dieses Werkes ist allgemein:

$$30)\quad \varkappa = \frac{1}{4\,\mathfrak{g}\,\vartheta}\,(e_1^2 N_1 L_1 \overline{\psi}_1 + e_2^2 N_2 L_2 \overline{\psi}_2 + \cdots) = e_1^2 N_1 v_1 + e_2^2 N_2 v_2 + \cdots$$

Ferner der Wärmestrom:

$$31)\quad Q = \mathfrak{g}\,\vartheta\,(e_1 N_1 v_1 + e_2 N_2 v_2 + \cdots)\,X - \frac{4}{3}\,\mathfrak{g}^2\,\vartheta\left(v_1 \frac{\partial (N_1 \vartheta)}{\partial x} + v_2 \frac{\partial (N_2 \vartheta)}{\partial x} + \cdots\right),$$

woselbst

$$32)\quad X = \frac{4}{3}\,\mathfrak{g}\,\vartheta\,\frac{e_1 v_1 \dfrac{\partial N_1}{\partial x} + e_2 v_2 \dfrac{\partial N_2}{\partial x} + \cdots}{e_1^2 v_1 N_1 + e_2^2 v_2 N_2 + \cdots}$$

sein sollte. Hiernach wird

$$33)\quad Q = \frac{4}{3}\,\mathfrak{g}^2\,\vartheta\left[\left(\vartheta\,\Sigma e_\alpha N_\alpha v_\alpha \Sigma e_{\alpha'} v_{\alpha'} \frac{\partial N_{\alpha'}}{\partial x}\right) - \Sigma e_\alpha^2 v_\alpha N_\alpha \Sigma v_{\alpha'} \frac{\partial N_{\alpha'}\vartheta}{\partial x}\right]\frac{1}{\varkappa}.$$

Indem wir annehmen, dass die Kernzahlen N_α nur von der Temperatur abhängen, also

$$\frac{\partial N_\alpha}{\partial x} = \frac{\partial N_\alpha}{\partial \vartheta}\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \quad \text{und} \quad \frac{\partial N_\alpha \vartheta}{\partial x} = \left(\vartheta \frac{\partial N_\alpha}{\partial \vartheta} + N_\alpha\right)\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

setzen, wird

$$34)\quad Q = \frac{4}{3}\,\mathfrak{g}^2\,\vartheta\left[\vartheta\,\Sigma e_\alpha N_\alpha v_\alpha \Sigma e_{\alpha'} v_{\alpha'} \frac{\partial N_{\alpha'}}{\partial \vartheta} - \Sigma e_\alpha^2 v_\alpha N_\alpha \Sigma v_{\alpha'}\left(\vartheta \frac{\partial N_{\alpha'}}{\partial \vartheta} + N_{\alpha'}\right)\right]\frac{\partial \vartheta}{\partial x}\frac{1}{\varkappa}.$$

Da nun allgemein

$$Q = -\bar{k}\,\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$$

sein muss, so wird

$$35_1)\quad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\,\mathfrak{g}^2\,\vartheta \times \frac{-\vartheta\,\Sigma e_\alpha N_\alpha v_\alpha \Sigma e_{\alpha'} v_{\alpha'} \dfrac{\partial N_{\alpha'}}{\partial \vartheta} + \Sigma e_\alpha^2 v_\alpha N_\alpha \Sigma v_{\alpha'}\left(\vartheta \dfrac{\partial N_{\alpha'}}{\partial \vartheta} + N_{\alpha'}\right)}{(\Sigma e_\alpha^2 v_\alpha N_\alpha)^2}$$

oder

$$35_2)\quad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = -\frac{4}{3}\,\mathfrak{g}^2\,\vartheta \times \frac{\vartheta\,\Sigma\Sigma e_\alpha e_{\alpha'} v_\alpha v_{\alpha'} N_\alpha \dfrac{\partial N_{\alpha'}}{\partial \vartheta} - \Sigma\Sigma e_\alpha^2 v_\alpha v_{\alpha'} N_\alpha\left(\vartheta \dfrac{\partial N_{\alpha'}}{\partial \vartheta} + N_{\alpha'}\right)}{(\Sigma e_\alpha^2 v_\alpha N_\alpha)^2}$$

und

$$35_3)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = -\frac{4}{3}\mathfrak{g}^2\vartheta\,\frac{\Sigma\Sigma e_a v_a v_{a'} N_a\left[e_{a'}\vartheta\frac{\partial N_{a'}}{\partial\vartheta} - e_a\left(\vartheta\frac{\partial N_{a'}}{\partial\vartheta} + N_{a'}\right)\right]}{(\Sigma e_a^2 v_a N_a)^2}.$$

Es seien also nach Herrn Drude zwei Molekelnarten an der Leitung betheiligt, diese mögen ausserdem gleichstarke und entgegengesetzte Ladungen haben, so geht der Zähler über in

$$-e^2\left[2v_1v_2\left(N_1\frac{\partial N_2}{\partial\vartheta} + N_2\frac{\partial N_1}{\partial\vartheta}\right)\vartheta - (v_1^2N_1^2 + 2v_1v_2N_1N_2 + v_2^2N_2^2)\right],$$

und es wird demnach

$$36_1)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta\left(1 + \frac{2v_1v_2}{(v_1N_1 + v_2N_2)^2}\frac{\partial(N_1N_2)}{\partial\vartheta}\vartheta\right).$$

Der Gleichung 30) entsprechend wird für die Leitungsfähigkeiten der Kerne gesetzt:

$$37)\quad \varkappa_1 = e_1^2N_1v_1,\quad \varkappa_2 = e_2^2N_2v_2,\ \ldots,\quad \varkappa = \varkappa_1 + \varkappa_2 + \cdots,$$

also

$$36_2)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta\left(1 + \frac{2\varkappa_1\varkappa_2}{(\varkappa_1 + \varkappa_2)^2}\vartheta\frac{\partial log\, N_1N_2}{\partial\vartheta}\right)$$

oder

$$36_3)\quad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta\left(1 + \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{\varkappa_1 - \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right)^2\right]\vartheta\frac{\partial log\, N_1N_2}{\partial\vartheta}\right).$$

Ist eines der $\varkappa$ sehr gross gegen das andere, so geht die Beziehung unter 36_3) über in die frühere unter 28). Setzt man

$$38)\quad W = \frac{1}{2}\left[1 - \left(\frac{\varkappa_1 - \varkappa_2}{\varkappa_1 + \varkappa_2}\right)^2\right]\vartheta\frac{\partial log\, N_1N_2}{\partial\vartheta},$$

so dass wird

$$36_4)\quad \frac{\overline{\varkappa}}{\varkappa} = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2\vartheta(1 + W),$$

es stellt also, nach Herrn Drude, W die wegen Abweichung vom Gesetz der Leitverhältnisse erforderliche Correction dar. Wir hatten nun aus dem Gesetz der Leitverhältnisse abgeleitet $\frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}66 \times 10^{-7}$ und aus anderen Ermittelungen erhalten $\frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}29 \times 10^{-7}$. Nehmen wir nun an, dass diese letztere Zahl die zutreffende ist, so wäre für alle Metalle im Durchschnitt und bei der Temperatur $\vartheta = 273$

$$28{,}954 = {}^4/_3\,(4{,}29)^2(1 + W)$$

und $W = 0{,}18$. Der theoretische Werth für $\frac{\overline{k}}{\varkappa}$ bei 0^0 C. in den von Herrn L. Lorenz gewählten Einheiten betrüge 1429, in den von den

Herren Jäger und Diesselhorst benutzten Einheiten etwa 600×10^{-8}. Nach den letztgenannten Herren würde dem Aluminium diese Zahl fast genau zukommen. Auch nach den Versuchen von Herrn L. Lorenz steht die Zahl für dieses Metall der theoretischen am nächsten, ist aber von ihr — und zwar in entgegengesetzter Richtung wie nach den Versuchen der Herren Jäger und Diesselhorst — nicht unerheblich verschieden, um etwa 10 Proc. Die grösste Abweichung zeigt von den reinen Metallen das Wismuth, die Zahl ist hier um mehr als ein Drittel grösser als die theoretische, von den Legirungen das Constantan, für ersteres berechnet Herr Drude $W = 0{,}5$, für letzteres $W = 0{,}84$.

Wie schon Bd. 3, 1, S. 385 hervorgehoben, nimmt Herr Drude noch an, dass die Grösse

$$39) \qquad \vartheta \frac{\partial \log N_1 N_2}{\partial \vartheta} = \varphi(\vartheta)$$

eine universelle Function der Temperatur ist. Aber die Bedenken, die dagegen sprechen, sind schon an gleicher Stelle, S. 388, hervorgehoben und übrigens von dem Genannten selbst erkannt. Herr W. Zahn[1]) ist noch zu weiteren Widersprüchen zwischen dieser Theorie und der Erfahrung gelangt, wegen deren auf seine unten genannte Abhandlung zu verweisen ist. Doch betrifft das alles nicht eigentlich die Theorie selbst, sondern nur die Nebenannahmen, die zur Ermöglichung der numerischen Auswerthung der Formeln haben gemacht werden müssen.

Ich betrachte auch die Riecke'sche Theorie und vergleiche sie mit dieser Theorie des Herrn Drude.

Nach Herrn Riecke's Theorie der Elektronenleitung (Bd. 3, 1, S. 406 ff.) wäre [S. 411, Gleichungen 29_1) und 30)], wenn Elektricitätsmengen absolut elektrostatisch, Wärmemengen absolut mechanisch gemessen werden,

$$40) \qquad \frac{k}{\varkappa} = \frac{\frac{9w}{J}\left(\frac{m_p}{e_p} a_p e_p N_p + \frac{m_n}{e_n} a_n e_n N_n\right)}{v_p e_p N_p + v_n e_n N_n} \vartheta.$$

Hierin ist $w = w_p = w_n$ die Geschwindigkeit, mit der sich die die Elektronen e_p, e_n tragenden Massen m_p, m_n bewegen, wenn im Leiter auf je einer Längeneinheit 1° C. Temperaturdifferenz besteht, v_p, v_n bedeuten die entsprechenden Geschwindigkeiten, wenn auf je einer Längeneinheit eine Einheit elektrischer Potentialdifferenz vorhanden ist und endlich sind N_p, N_n die Zahlen bewegter positiv und negativ geladener Massentheilchen. Die Gleichung gilt angenähert, und drückt wiederum das Gesetz der Leitfähigkeiten aus. Da nach Herrn Riecke's Theorie sein soll [l. c. S. 409, Gleichung 29)]

$$41) \qquad \frac{m_p}{e_p} a_p v_p = \frac{m_n}{e_n} a_n v_n,$$

[1]) Drude's Ann. d. Phys. **14**, 930 ff. (1904).

so haben wir auch

$$42) \qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \frac{9\,w\,\frac{m_n}{e_n}\,a_n v_n \left(\frac{e_p}{v_p} N_p + \frac{e_n}{v_n} N_n\right)}{e_p v_p N_p + e_n v_n N_n}\,\vartheta.$$

Hierin ist noch zu Folge Gleichung 26) auf S. 409 der angeführten Stelle

$$43) \qquad w = \frac{m_n a_n}{e_n} v_n,$$

also

$$44_1) \qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = 9\left(\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 v_n^2 \frac{\frac{e_p}{v_p} N_p + \frac{e_n}{v_n} N_n}{e_p v_p N_p + e_n v_n N_n}\,\vartheta$$

oder

$$44_2) \qquad \frac{k}{\varkappa} = 9\left(\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 \frac{v_n}{v_p} \frac{e_p v_n N_p + e_n v_p N_n}{e_p v_p N_p + e_n v_n N_n}\,\vartheta.$$

Nach Herrn Drude soll das Gesetz der Leitfähigkeiten rein zur Erscheinung kommen, wenn nur eine Kernart beweglich ist. Setzen wir hiernach $N_p = 0$, so wird

$$45) \qquad \frac{\overline{k}}{\varkappa} = \left(3\,\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 \vartheta.$$

Die Vergleichung mit der Drude'schen Formel 28) ergiebt:

$$46) \qquad \left(3\,\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 = \frac{4}{3}\left(\frac{\mathfrak{g}}{e_n}\right)^2$$

oder

$$47) \qquad \frac{m_n a_n}{\mathfrak{g}} = \frac{2}{3\sqrt{3}}.$$

Nun ist im Besonderen nach Herrn Riecke's Theorie für diesen Fall [l. c. S. 411, Gleichung 30) und S. 412, Gleichung 31)]:

$$48) \qquad \varkappa = v_n e_n N_n. \quad \overline{k} = 9\left(\frac{m_n a_n}{e_n}\right)^2 v_n e_n N_n \vartheta$$

und nach der gleichen Theorie hat man ausserdem [l. c. S. 409, Gleichung 25) und S. 377, Gleichung 91)]

$$49) \qquad v_n = \frac{1}{3}\frac{e_n}{m_n}\frac{\mathfrak{L}_n}{u_n}, \quad m_n a_n = m_n \frac{u_n^2}{2}\frac{1}{\vartheta},$$

somit

$$50) \qquad \varkappa = \frac{1}{3}\frac{1}{m_n} e_n^2 \mathfrak{L}_n N_n \frac{1}{u_n}, \quad \overline{k} = \frac{3}{2} m_n a_n u_n \mathfrak{L}_n N_n.$$

Dagegen ist nach Herrn Drude

$$51) \qquad \varkappa = \frac{1}{4\,\mathfrak{g}\vartheta}\,(e_n^2 \mathfrak{L}_n N_n \overline{\psi}) = \frac{1}{2}\frac{1}{m_n}\left(e_n^2 \mathfrak{L}_n N_n \frac{1}{\overline{\psi}}\right),$$

$$\overline{k} = \tfrac{1}{3}\,\mathfrak{g}\,\overline{\psi}_n \mathfrak{L}_n N_n.$$

Diese beiden Systeme können mit einander nur vereinigt werden, wenn

$$52) \qquad \frac{1}{2\bar{\psi}_n} = \frac{1}{3u_n}, \quad \frac{1}{3}\mathfrak{g}\bar{\psi}_n = \frac{3}{2} m_n a_n u_n$$

ist, woraus sich ergeben würde:

$$53) \qquad \frac{\bar{\psi}_n}{u_n} = \frac{3}{2}, \quad \frac{m_n a_n}{\mathfrak{g}} = \frac{1}{3}.$$

Nun ist aber in Herrn Drude's Theorie gesetzt $\vartheta = \frac{1}{2\mathfrak{g}} m_n \bar{\psi}_n^2$ und in Herrn Riecke's $\vartheta = \frac{1}{2a_n} u_n^2$, also wird auch

$$54) \qquad \frac{\bar{\psi}_n^2}{u_n^2} = \frac{\mathfrak{g}}{a_n m_n},$$

und diese Gleichung ist mit den beiden obigen Gleichungen numerisch unvereinbar, man hätte mit der zweiten von ihnen $\frac{\bar{\psi}_n}{u_n} = \sqrt{3}$, während die erste $\frac{3}{2}$ angiebt. Immerhin ist die Differenz nicht sehr erheblich und es handelt sich ja in beiden Theorien um Näherungsformeln. Um völlige Uebereinstimmung herbeizuführen, hätten wir in Herrn Drude's Theorie den Factor $\frac{1}{3}\mathfrak{g}$ in der Gleichung für $\bar{k}$ zu ersetzen durch $\frac{4}{9}\mathfrak{g}$, was ja nur um $\frac{1}{9}\mathfrak{g}$ von dem näherungsweise angenommenen Werth abweicht. Dementsprechend wäre in der Drude'schen Formel 28) für $\frac{\bar{k}}{\varkappa}$ statt des Zahlenfactors $\frac{4}{3}$ zu schreiben $\left(\frac{4}{3}\right)^2$, und im Sinne der Riecke'schen Theorie wäre

$$55) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \left(\frac{4}{3}\frac{\mathfrak{g}}{e}\right)^2,$$

woraus folgen würde

$$29_3) \qquad \frac{\mathfrak{g}}{e} = 4{,}036 \times 10^{-7}.$$

Die theoretische Zahl war $4{,}29 \times 10^{-7}$, diese liegt also fast in der Mitte zwischen der aus der Drude'schen und der aus der Riecke'schen Theorie ermittelten, so dass man in der Drude'schen Gleichung für $\bar{k}$ an Stelle von $\frac{1}{3}\mathfrak{g}$ vielleicht zu setzen hätte $0{,}4\,\mathfrak{g}$ [1]).

---

[1]) Diese Auseinandersetzungen sollen auch das Bd. 3, 1, S. 412 Gesagte vervollständigen und berichtigen, demnach wäre $\mathfrak{a} = m_n a_n = 17{,}67 \times 10^{-17}$ und $m_n = 1{,}5 \times 10^{-17}$ etwa. Die dort gezogenen Schlussfolgerungen bleiben davon unberührt.

Von Bedeutung ist auch, dass die Moleculargeschwindigkeiten nach beiden Theorien verschieden angenommen werden müssen, nach der Drude'schen um die Hälfte grösser als nach der Riecke'schen.

Wenn wir in der Riecke'schen Theorie zwei bewegliche Kernarten annehmen, bleibt die Formel 44_2) bestehen. Setzen wir dann im Sinne der Drude'schen Theorie für diesen Fall $e_n = -e_p = -e$, so wird

$$56_1) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \left(3\frac{m_n a_n}{e}\right)^2 \frac{v_n}{v_p}\,\frac{v_n N_p - v_p N_n}{v_p N_p - v_n N_n}\,\vartheta$$

oder

$$56_2) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \left(3\frac{m_n a_n}{e}\,\frac{v_n}{v_p}\right)^2 \frac{N_p - \dfrac{v_p}{v_n} N_n}{N_p - \dfrac{v_n}{v_p} N_n}\,\vartheta.$$

Hierin ist für diesen Fall [Bd. 3, 1, S. 409, Gleichung 27)]

$$57) \qquad \frac{v_n}{v_p} = -\frac{m_p a_p}{m_n a_n},$$

also

$$57_3) \qquad \frac{\bar{k}}{\varkappa} = \left(3\frac{m_p a_p}{e}\right)^2 \frac{N_p + \dfrac{m_n a_n}{m_p a_p} N_n}{N_p + \dfrac{m_p a_p}{m_n a_n} N_n}\,\vartheta.$$

Für $m_p a_p = m_n a_n$, d. h., wenn die moleculare Bewegungsenergie der positiv geladenen Molekeln so gross ist wie die der negativ geladenen, kommt nichts Neues.

Nach Herrn Riecke's Theorie würde das Gesetz der Leitfähigkeiten auch bestehen, wenn zwei Kernarten sich bewegten, aber mit ausgeglichenen Energien. Letzteres sollte man eigentlich für stationären Zustand erwarten.

Die allgemeinere Gleichung 57_3) ist mit der für den gleichen Fall aus der Drude'schen Theorie folgenden, unter 36_1) mitgetheilten, wohl zu vereinigen. Es müsste zunächst sein

$$58) \qquad \frac{\left(\dfrac{m_n a_n}{m_p a_p}\right)^2 - 1}{1 + \dfrac{m_n a_n}{m_p a_p}\,\dfrac{N_p}{N_n}} = \frac{2 v_p' v_n'}{(v_p' N_p + v_n' N_n)^2}\,\frac{\partial (N_p N_n)}{\partial \vartheta}\,\vartheta,$$

woselbst die v_n, v_p nicht mit den gleichbezeichneten Grössen in der Riecke'schen Theorie verwechselt werden dürfen und darum hier accentuirt sind ($v_n' = v_1$, $v_p' = v_2$ der früheren Formeln der Drude'schen Theorie).

Die Drude'sche, rechter Hand stehende, Grösse können wir auf die Form bringen:

$$\frac{2\,v_p' v_n' \vartheta}{(v_p' N_p + v_n' N_n)^2} \frac{\partial N_p N_n}{\partial \vartheta} = 2\,\frac{v_n'}{v_p'}\,\frac{N_n}{N_p}\,\frac{1}{\left(1+\frac{v_n'}{v_p'}\,\frac{N_n}{N_p}\right)^2}\,\frac{\partial\, log\, N_p N_n}{\partial \vartheta}\,\vartheta,$$

Setzen wir

59) $$\frac{m_n a_n}{m_p a_p} = \alpha, \quad \frac{v_n'}{v_p'} = f, \quad \frac{N_n}{N_p} = \nu,$$

so wird hiernach

60) $$\frac{\alpha^2 - 1}{\nu + \alpha} = 2f\,\frac{1}{(1+f\nu)^2}\,\frac{\partial\, log\, N_p N_n}{\partial \vartheta}\,\vartheta,$$

α, f und ν sind Verhältnisszahlen. Sind diese als solche von der Temperatur unabhängig, so dass die Wärme auf beide Kernarten in ganz gleicher Weise einwirkt und setzen wir

61) $$\frac{(\alpha^2-1)(1+f\nu)^2}{2f(\alpha+\nu)} = \lambda,$$

so wird

62) $$N_1 N_2 = \mu\,\vartheta^\lambda$$

und die in Gleichung 39) definirte, nach Herrn Drude universelle, Function φ müsste

63) $$\varphi = \lambda,$$

also eine universelle Constante sein. Das mag zutreffen, es lässt sich nichts darüber aussagen, wenn auch zu Gunsten dieser Annahme spricht, dass λ lediglich aus Verhältnisszahlen zusammengesetzt ist. Findet das aber wirklich statt und soll auch die Gleichung 60) erfüllt sein, so bedeutet das, dass zwar das Wiedemann-Franz'sche Gesetz der Leitverhältnisse nur im Durchschnitt Geltung haben kann, das L. Lorenz'sche aber streng gültig ist. Da nun letzteres nicht zutrifft, kann auch λ nicht von ϑ unabhängig sein, also auch nicht φ.

Genug, die beiden bisher allein genau durchgearbeiteten Elektronentheorien der Wärme- und Elektricitätsleitung, die des Herrn Riecke und des Herrn Drude, können mit einander wohl vereinigt werden, widersprechen sich wenigstens nicht, und das ist wohl ein nicht ungünstiges Ergebniss.

Ohne Bezugnahme auf die damals noch nicht bekannte Elektronenlehre hat Herr L. Lorenz[1]) eine eigenartige Ansicht über die metallische Leitfähigkeit geäussert und zu begründen versucht. Er bemerkt, dass alle Substanz in sich ungleichartig ist. Der Strom muss also ständig Trennungsflächen zwischen ungleichartigen Teilen passiren. An solchen Trennungsflächen finden nach dem Peltier'schen Phänomen Energieverluste der Elektricität statt, welche nach aussen wie Widerstand gegen die Elektricitäsbewegung zum Vorschein kommen. Ent-

[1]) l. c.

lang den Trennungsflächen soll es also gar keinen elektrischen Widerstand geben, ebenso wenig zwischen den Trennungsflächen, sondern nur an den Trennungsflächen, dort allein treten — abgesehen vom etwaigen Thomsoneffect — die Energieverluste und damit scheinbar Widerstände ein. Wegen der angenommenen widerstandlosen Bahnen kann mit Recht auf die Ampère'schen Molecularströme verwiesen werden.

„Man denke sich," sagt Herr L. Lorenz, „den folgenden Versuch angestellt. Ein Metalldraht wird in sehr viele kleine Stücke von der Länge l, ein anderer gleich dicker Draht von einem anderen Metall in Stücke von der Länge l' zerschnitten. Die Drahtstücke werden abwechselnd an einander gelöthet und der so gebildete Draht wird in einen Stromkreis eingeschaltet. Durch den Strom entsteht ausser einer Wärmeentwickelung im ganzen Drahte auch eine besondere Wärmeentwickelung in der einen Hälfte der Löthstellen und eine Wärmeabsorption in der anderen Hälfte derselben. Es seien die endlichen stationären Temperaturen T_0 und T_0', wo $T_0 > T_0'$ ist."

In den Löthstellen nun finden sich die thermoelektrischen Kräfte A_0 und A_0' und es ist [Bd. 3, 1, S. 352, Gleichung 16)]

$$64) \qquad A_0 = -ET_0, \quad A_0' = +ET_0',$$

woselbst E eine Constante bedeutet. Der gesammte Potentialverlust beim Durchgang durch zwei auf einander folgende Contactstellen ist hiernach $E(T_0 - T_0')$. Widerstand zwischen diesen Stellen wird nicht angenommen, also auch kein Potentialverlust in Folge eines solchen Widerstandes. Die von einem Strom i an diesen Stellen abgegebenen Wärmemengen sind iET_0 und $-iET_0'$ [Bd. 3, 1, S. 361, Gleichung 35_1)]. Bedeuten ferner $\overline{k}$, $\overline{k}'$ die Leitfähigkeiten für Wärme, und ist q der Querschnitt der Metalle, x die Richtung des Drahtes, so müssen wir bei stationärem Zustand auch haben

$$65) \qquad \begin{cases} iET_0 = -\overline{k}q\left(\dfrac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=0} + \overline{k}'q\left(\dfrac{\partial T'}{\partial x}\right)_{x=l'}, \\ -iET_0' = -\overline{k}'q\left(\dfrac{\partial T'}{\partial x}\right)_{x=0} + \overline{k}q\left(\dfrac{\partial T}{\partial x}\right)_{x=l}. \end{cases}$$

Indem l und l' als klein angenommen werden, darf man setzen

$$66) \qquad T = T_0 + ax + bx^2, \quad T' = T_0' + a'x + bx^2,$$

somit für an einander stossende Stücke

$$67_1) \qquad T_0' = T_0 + al + bl^2, \quad T_0 = T_0' + a'l' + b'l'^2,$$

d. h.

$$67_2) \qquad a + bl = -\frac{T_0 - T_0'}{l}, \quad a' + b'l' = +\frac{T_0 - T_0'}{l'}.$$

Damit wird durch Subtraction der beiden Gleichungen unter 65) von einander

68) $$iE(T_0 + T_0') = 2q(T_0 - T_0')\left(\frac{\overline{k}}{l} + \frac{\overline{k'}}{l'}\right),$$

und indem T_0 und T_0' zu einem Mittelwerth $\overline{T}$ vereinigt werden, bekommt man für die Potentialdifferenz zwischen den beiden Contactstellen

69) $$E(T_0 - T_0') = iE^2\overline{T}\,\frac{1}{\frac{\overline{k}}{l} + \frac{\overline{k'}}{l'}}\,\frac{1}{q}.$$

Setzt man dann

70) $$\varkappa = \frac{\frac{\overline{k}}{l} + \frac{\overline{k'}}{l'}}{E^2\overline{T}}\,(l + l'),$$

so wird

71) $$i = E(T_0 - T_0')\varkappa\,\frac{q}{l + l'}.$$

Das ist aber das Ohm'sche Gesetz mit $\varkappa$ als „Leitfähigkeit" für Elektrizität.

Unwillkürlich fragt man bei dieser Theorie, wie denn nun die Joulewärme zu erklären ist. Aus den Peltierwärmen kann sie sich doch nicht zusammensetzen, diese sind ja umkehrbar, während die Joulewärme sich nicht umkehren lässt. Herr L. Lorenz hat sich darüber nicht ausgesprochen.

Herr Ostwald[1]), der ohne die Lorenz'sche Theorie zu kennen, eine ganz gleiche aufgestellt und entwickelt hat, glaubte die Joulewärme aus seinen Berechnungen unmittelbar zu erhalten, indem er die Temperaturdifferenz $T_0 - T_0'$ der Stromstärke proportional setzte. Aber dieses scheint mir nicht zulässig, nachdem diese Proportionalsetzung schon für die Wärmeentwickelung erfolgt ist. Ich möchte darum diese Lorenz-Ostwald'sche Theorie eher für eine solche des Peltiereffektes ansehen und dann führt sie zum Wiedemann-Franz-Lorenz'schen Gesetz, denn, indem in der Gleichung 70) für $\varkappa$ an Stelle der $\overline{k}$, $\overline{k'}$, l, l' Mittelwerthe eingeführt werden, bekommt man eben dieses Gesetz, da T das nämliche bedeutet wie bisher ϑ, und es wäre

72) $$\frac{\overline{k}}{\varkappa} = \left(\frac{E}{2}\right)^2\vartheta,$$

λ in der Gleichung 12_1) würde dann

73) $$\lambda = \frac{E^2}{4},$$

so dass E für alle Metalle den gleichen Werth hätte. In elektromagnetischen Einheiten und Arbeitseinheiten ausgedrückt betrüge $E = \sqrt{\frac{4J\lambda}{\vartheta}}$,

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **11**, 515 (1893).

also bei 0° C. im Durchschnitt 32090 und der „moleculare Potentialunterschied", wie Herr L. Lorenz die Potentialdifferenzen innerhalb eines Körpers in Folge der angenommenen Structurverschiedenheiten nennt, bei 0° C. fände sich zu $273\,E = 8{,}76 \times 10^6$ oder 0,000321 Volt.

Der genannte Forscher schlägt vor, hieraus ein absolutes Temperaturmaass abzuleiten. Setzt man 1° C. äquivalent $1\,E$, also 32090, so entspricht jener moleculare Potentialunterschied der Zahl solcher absoluter Temperaturgrade, die der Körper aufweist. An anderer Stelle[1]) hatte er bewiesen, dass die grösste Temperaturerhöhung, die ein Strom bei einer Spannung von $P - P_0$ der Elektroden hervorzubringen vermag, in jenen absoluten Temperaturgraden dieser Spannung selbst gleich ist. Für 1 Volt $= 10^8$ elektromagnetische Einheiten Spannung wäre also im Durchschnitt für alle Metalle die Maximaltemperatur in Celsiusgraden $\frac{10^8}{32090} - 273 = 2843°$ C. Aus Herrn Kohlrausch's Theorie hatten wir damit übereinstimmend 2861° C. errechnet.

Die Behandlung der Abhängigkeit der metallischen Leitung von magnetischen Einflüssen, Belichtung, Deformation u. s. f. gehört nicht hierher.

98. Elektrolytische (Ionen-)Leitung fester und flüssiger Elektrolyte.

Die elektrolytische Leitung sollte zweckmässiger Ionenleitung genannt werden. Denn erstens geschieht sie unter allen Umständen vermittelst der Ionen der leitenden Substanz, und zweitens bedarf es dabei einer voraufgehenden Elektrolysirung der Substanz, einer Zersetzung durch den elektrischen Strom zunächst zur Schaffung von Ionen, nicht. Das letztere besagt, dass elektrolytisch leitende Stoffe von vornherein Ionen enthalten, welche die Leitung bewirken; und es rechtfertigt sich aus der Erfahrung dadurch, dass solche Stoffe schon den schwächsten Strömen den Durchgang gestatten. Das wäre nicht möglich, wenn der Leitung eine Zersetzung in die erforderlichen Ionen erst vorauszugehen hätte. Denn da diese Zersetzung eine Arbeitsleistung bedingt, müsste der betreffende Strom mindestens die dazu erforderliche Energie, die ziemlich hoch sein würde, mitbringen; es könnte also die Leitung erst bei gewisser Stromstärke oder Spannung eintreten. Diese Ueberlegung rührt von Clausius[2]) her. Selbstverständlich kann mit der Stromleitung auch eine Zersetzung, Elektrolyse, verbunden sein, wenn der Strom stark genug ist. Es kann auch Stoffe geben, die wirklich erst elektrolysirt werden müssen, ehe der Strom Durchgang findet.

---

[1]) Pogg. Ann. **147**, 429 (1872). — [2]) Mechanische Wärmetheorie **2** [2], 164 (1879).

Das kommt aber später zur Sprache und hat mit dem, was man eigentliche elektrolytische Leitung nennt, nichts zu thun. Bei dieser sehen wir also von elektrolytischer Zersetzung ab, indem es sich lediglich um den Stromdurchgang handelt. Entweder soll also der durchgehende Strom so schwach sein, dass er Zersetzung nicht bewirkt, oder er soll ständig und rasch in seiner Richtung wechseln, ein Wechselstrom hoher Frequenz sein, dass jede Zersetzung durch Gegenzersetzung aufgehoben wird. Wir sehen ferner von jeder Zersetzung auch der Elektroden ab, diese sollen sich substanziell völlig indifferent verhalten.

Also Leitung durch fertige Ionen des betreffenden Elektrolyts, und diese allein kommt zunächst zur Sprache.

Die Theorie der Ionenleitung ist durch Clausius in die Wissenschaft eingeführt worden. In seinen Grundanschauungen ist auch nichts geändert, sie sind noch gegenwärtig, wie dieser grosse Physiker sie zur Darstellung gebracht hat, maassgebend. Herr Arrhenius hat sie in exacte Form gebracht und auf Gebieten anzuwenden gelehrt, an die der Erfinder der Theorie nicht gedacht hat. Praktisch und theoretisch sehr bedeutendes verdanken wir vor Allem den Herren Hittorf, F. Kohlrausch, Ostwald, Nernst, Jahn, und es ist auf diesem Gebiete so emsig und mit solcher Hingebung gearbeitet worden, dass das vorliegende Material an mathematischen Formeln und Ergebnissen der Beobachtung fast erdrückend wirkt und derjenige, der eine geordnete und kritische Uebersicht des Gemeinten und Erkundeten geben soll, unendlicher Mühe und fast Plage verfällt. In einem Lehrbuche wie dem vorliegenden, darf aber eine solche Uebersicht nicht fehlen. Und da ferner die Ionenlehre immer weiter um sich greift und eine Schaar von Jüngern gewonnen hat, die sie fast orthodox unduldsam vortragen und als das Ein und Alles jedes Wissensgebietes der Chemie und Physik betrachten und ausgeben, bedarf es für ihre Grundlagen einer ganz besonders eingehenden Prüfung. Eine solche ist nach einigen Richtungen schon von mehreren Seiten gegeben worden, und sie hat nicht gerade zu günstigen Ansichten über die innere Sicherheit jener Lehre geführt. Auch ich werde sie hier auszuführen haben und hoffe dabei einiges neue Material beibringen zu können.

a) Ionen und Ionenladungen.

Man nimmt an, dass jede elektrolytisch leitende Substanz zwei Ionengruppen enthält, eine deren Teilchen positiv elektrische Ladung besitzen, die positiven Ionen oder Kationen, und eine zweite, deren Teilchen negativ elektrische Ladung aufweisen, die negativen Ionen oder Anionen. Da der Fall, dass in einer Substanz chemisch gleiche Molekeln Kationen und Anionen zugleich sein können, bisher nicht festgestellt ist (vergl. jedoch S. 500), müssen alle elektrolytisch leitenden

Substanzen mindestens binäre chemische Verbindungen sein und jede ihrer Molekeln muss in zwei chemisch verschiedene Gruppen von selbst oder durch irgend eine äussere Einwirkung zu zerfallen vermögen. Letztere kann in einer Erwärmung oder Belichtung oder Lösung bestehen. Nothwendig aber ist, dass diese Einwirkung so geschieht, dass die Gruppen, die Ionen, in welche die Molekeln zerfallen, elektrisch geladen sind, und zwar entgegengesetzt gleich. Dieses ist ein sehr dunkler Punkt der ganzen Ionentheorie der elektrolytischen Leitung.

Wir kennen nämlich Fälle, in denen Substanzen bei gewissen Einwirkungen in geladene Ionen zerfallen, bei anderen dagegen in ungeladene. Wo nun die Dissociationsproducte, eben die Ionen, bei der einen Einwirkung andere sind als bei der anderen Einwirkung, hat es mit der Erklärung keine Schwierigkeit. So zerfällt die Verbindung NH_4Cl durch Erhitzung in die Producte NH_3 und HCl und diese sind unelektrisch, dagegen durch Lösung in Wasser in die Producte NH_4 und Cl, von denen ersteres positiv, letzteres in gleicher Stärke negativ geladen ist. Hier sind also die Producte verschieden von einander, NH_3 braucht sich nicht so zu verhalten wie NH_4, und HCl nicht so wie Cl. Ja, der Leser sieht schon, dass, wenn wir annehmen, es sei in der Molekel H positiv, N negativ und so stark wie 3 H und zuletzt auch Cl negativ und so stark wie H geladen, bei der ersten Art der Dissociation in der That NH_3 und HCl nach aussen unelektrisch, bei der zweiten Art aber $NH_3 + H$ und Cl nach aussen elektrisch positiv und negativ erscheinen müssen. In diesem Falle und in den ihm ähnlichen Fällen bestehen also keine Zweifel. Die Ladungen können den betreffenden Ionen von vornherein zukommen, wie ihre Masse, Schwere, Grösse u. s. f.

Nehmen wir aber ein Elektrolyt wie HCl, so kann dieses, wie auch auf dasselbe eingewirkt werden mag, ob durch Belichtung, Erhitzung, Lösung, eben nur in H und Cl zerfallen. Gleichwohl sind diese Ionen bei Zerfall der Säure durch ihre Lösung in Wasser elektrisch geladen, oder sie sollen es wenigstens sein, und zwar ist H positiv, Cl gleich stark negativ, während sie bei Zerfall der Säure durch Erhitzung ganz sicher nicht geladen sind. Hier, und so in einer unendlichen Zahl anderer Fälle, ist es kaum möglich anzunehmen, dass die Ionen ihre Ladungen schon von vornherein gehabt haben. Denn warum zeigen sie sie denn nicht, wenn die gleiche Dissociation durch Erwärmung bewirkt ist? Die Annahme aber, dass sich bei dieser letzteren Dissociation vor der Trennung der Ionen von einander ihre Ladungen ausgleichen und so neutralisiren, ist unzulässig, denn es würde sich dabei, wie wir noch sehen werden, um ungeheure Energieverluste handeln, für welche nirgend eine Compensation, etwa in entstehender Wärme, zu erkennen ist. Da man Mittel besitzt, bei thermischer Dissociation die Producte von einander zu trennen und sie gesondert zu erhalten, würden wir in dieser Dissociation die gewaltigste Elektricitätsquelle besitzen, gegen welche alle uns so in

Staunen versetzenden modernen technischen Elektricitätsquellen fast in ein Nichts vergehen müssten, wenn eben diese Producte die nach der Theorie der elektrolytischen Leitung ihnen zukommenden Ladungen besässen, was aber nicht der Fall ist.

Gehen wir jedoch weiter, indem wir von den Ionen als von wirklich geladenen Molekeln sprechen.

Die Ionen können entweder chemisch einfache Molekeln sein, oder chemisch zusammengesetzte. Alle Elemente scheinen als Ionen auftreten zu vermögen. So sind Wasserstoff und wohl sämmtliche Metalle als solche Kationen, Halogene, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. f. wesentlich Anionen. Die zusammengesetzten Ionen können beliebige Verbindungen der einfachen sein und als Kationen oder Anionen erscheinen. Als Regel darf wohl gelten, dass zusammengesetzte Kationen mindestens ein einfaches Kation, zusammengesetzte Anionen mindestens ein einfaches Anion enthalten müssen. So sind NH_4 und $Pt(NH_3)_6$ Kationen, HO, NO_3, SO_4, CCl_3COO und eine Menge anderer Molekeln Anionen. Erstere enthalten die einfachen Kationen Wasserstoff und Metall, letztere die einfachen Anionen Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Chlor u. s. f. Nur aus Kationen zusammengesetzte Molekeln sollten auch nur Kationen, nur aus Anionen gebildete entsprechend nur Anionen sein. Das scheint selbstverständlich, aber auf dem Gebiete der Ionenlehre tritt sehr vieles unerwartete auf, wie wir noch sehen werden. Und auch hier wird noch manches zu bemerken sein.

Nun lehrt die Erfahrung, dass äusserlich kein Elektrolyt irgend welche elektrischen Eigenschaften aufweist. Wir müssen also, was schon hervorgehoben ist, annehmen, dass, wenn die Ionen Ladungen besitzen, diese jedenfalls gleich stark sind. Im Elektrolyt HCl haben also die Ionen H und Cl gleich starke entgegengesetzte Ladungen, ebenso im Elektrolyt H_2O die Ionen H und HO, in dem $FeCl_3$ die Fe und Cl_3, in dem $Pt(NH_3)_6Cl_4$ die $Pt(NH_3)_6$ und Cl_4 u. s. f. Gehen wir nun von der doch nächstliegenden Ansicht aus, dass einem H-Ion und einem Cl-Ion immer die gleiche Ladung zukommt, in welcher Verbindung diese Ionen sich auch befinden mögen, so werden erstens die Ladungen dieser Ionen in der Verbindung HCl, die ja unelektrisch erscheint, sich neutralisiren, also diese Ladungen gleich sein müssen. H und Cl sind sich alsdann elektrisch äquivalent. Ferner sind sich äquivalent H und HO und da H positiv, HO aber negativ geladen ist, muss O doppelt so stark geladen sein wie H. Ebenso ist Fe äquivalent Cl_3, also dreimal so stark geladen wie Cl. Zuletzt soll $Pt(NH_3)_6$ äquivalent sein Cl_4, also muss es viermal so stark geladen sein wie Cl. So könnte man die Reihe fortsetzen. Man spricht deshalb von einer elektrischen Werthigkeit oder Elektrovalenz der Ionen. Und indem man dem Wasserstoff, H, Einwerthigkeit zuschreibt, finden sich die Metalle einwerthig bis sechswerthig, die Halogene einwerthig, Sauerstoff und Schwefel vielfach zweiwerthig, Hydroxyl und

Cyan einwerthig, ebenso Ammonium, SO_3, SO_4 zweiwerthig, $Pt(NH_3)_6$ vierwerthig, $NC_{10}O_{10}$ fünfwerthig, $C_{12}O_{12}$ sechswerthig u. s. f.

Manche Ionen haben verschiedene Werthigkeit, je nach der Verbindung, aus der sie abgespalten sind. So ist Quecksilber Hg aus den Verbindungen von Hg_2 mit den Cl_2, J_2, Br_2, SO_4 und anderen einwerthig, dagegen aus denen von Hg mit Cl_2, J_2, Br_2 zweiwerthig. Ferner Eisen aus Ferroverbindungen zweiwerthig, aus Ferriverbindungen dreiwerthig. Zinn und Platin treten zwei- und vierwerthig auf, Stickstoff erscheint wohl drei-, fünf- und eindrittelwerthig. Die Halogene sind ein- und eindrittelwerthig u. a. Es entsprechen also die elektrischen Werthigkeiten wie im Allgemeinen auch hinsichtlich ihrer Inconstanz den chemischen Werthigkeiten.

Nach dem Vorgange des Herrn Ostwald werden positive Ionen durch rechts oben hingesetzte Punkte, negative durch Striche gekennzeichnet. Die Zahl der Punkte oder Striche soll die elektrische Werthigkeit feststellen. Also $H^{\cdot}$, Cl', O'', N''', $Pt^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ u. s. f. soll positiv einwerthigen Wasserstoff, negativ einwerthiges Chlor, negativ zweiwerthigen Sauerstoff, negativ dreiwerthigen Stickstoff, positiv vierwerthiges Platin u. s. f. symbolisiren. Andere Kennzeichnungen bestehen in +, —, die über den Buchstaben gesetzt werden, so

$$\dot{H},\ \overline{Cl},\ \text{oder}\ \overline{\overline{O}},\ \overline{\overline{\overline{N}}}\ \text{oder}\ \overline{\overline{\overline{N}}},\ \overset{++++}{Pt}\ \text{oder}\ \overset{++}{\underset{++}{Pt}}\ \text{u. s. f.}$$

Sie sind im Allgemeinen nicht so bequem wie die Ostwald'schen, wenn auch dem Physiker verständlicher. Dieses nebenbei.

Man könnte glauben, dass man aus den Valenzen der einfachen Ionen die Valenzen der aus ihnen zusammengesetzten Ionen zu berechnen vermöchte, da sich ja elektrische Ladungen addiren. In manchen Fällen trifft das auch zu; Pt ist positiv zweiwerthig oder vierwerthig, NH_3 ist neutral, dementsprechend findet sich ein zweiwerthiges Ion $Pt(NH_3)_4$ und ein vierwerthiges $Pt(NH_3)_6$. Ferner ist Cl negativ einwerthig und man findet $Pt(NH_3)_5Cl$ positiv dreiwerthig, $Pt(NH_3)_4Cl_2$ positiv zweiwerthig und so fort bis $PtCl_6$ negativ zweiwerthig. N ist in einigen Fällen negativ dreiwerthig, NH_4 dementsprechend positiv einwerthig, wie HO negativ einwerthig auftritt, weil O negativ zweiwerthig und H positiv einwerthig sich ergab. Aber in sehr vielen anderen Fällen ist die Ladung eines zusammengesetzten Ions nicht gleich der algebraischen Summe der Ladungen seiner Bestandtheile. Wollten wir aus den Valenzen — 3 und — 2 für N und O die Ladung des Ions NO_3 berechnen, so ergebe sich die Valenz zu — 9 statt, wie sie thatsächlich ist, zu — 1. Hat also im Ion NO_3 das O seine richtige Valenz — 2, so müsste N die Valenz + 5 besitzen, während aus NH_3, dessen Ionen NH_2' und $H^{\cdot}$ sein sollen, und NH_4 diese sich zu — 3 ergab und aus der (elektrolytisch leitenden) Verbindung HN_3 nur $-1/3$ folgen würde. Wegen der Wichtigkeit des Gegenstandes seien noch einige weitere Beispiele angeführt. ClO_3 und ClO_4 als Ionen sollten

die Valenz $-1-6 = -7$ und $-1-8 = -9$ besitzen. Aus der Zerlegung der Chlorsäure $HClO_3$ in H und ClO_3 und der Unterchlorsäure $HClO_4$ in H und ClO_4 ergiebt sich aber erfahrungsmässig in beiden Fällen -1, so dass, wenn man dem Cl die Valenz -1 bewahren wollte, O mit der Valenz 0 erscheinen müsste, wie auch im positiven einwerthigen Ion $(NH_4)O$. Ferner aus der Dissociation der Verbindungen H_2CO_3 in H_2 und CO_3 folgt, dass dem Ion CO_3 die Valenz -2 zukommt. Nehmen wir für O die Valenz -2 an, so wäre die Valenz von C gleich $+4$. Eine andere Verbindung $H_2C_2O_4$ zerfällt in H_2 und C_2O_4 mit den Valenzen $+2$ und -2, hieraus würde für C als Valenz sich ergeben $+3$. Mit dem einwerthigen negativen Ion $C_2H_3O_2$ findet man die Valenz 0 für C. Aus noch anderen Verbindungen bekommt man negative Valenzen, wie aus der $NaC_5H_9O_2$ die Valenz -1. Endlich noch das Beispiel des Schwefels. Aus der dem Wasser H_2O entsprechenden Verbindung H_2S folgt die Valenz des Schwefels wie für O mit -2, ebenso aus vielen Schwefelmetallen. Aus den Ionen SO_3 und S_2O_7, die beide negativ zweiwerthig sind, würde die Valenz sich zu $+4$ ergeben[1]), aus dem gleichfalls negativ zweiwerthigen Ion SO_4 zu $+6$.

Diese in's Unbegrenzte zu vermehrenden Beispiele thun dar, dass die Ladungen der Ionen im Allgemeinen keine additiven Eigenschaften dieser Ionen sind, aus ihnen sich nichts von vornherein auf die Ladung der Molekeln schliessen lässt, die sie zusammensetzen. Es ist möglich, dass gewisse Ionen immer nur mit den gleichen Ladungen Verbindungen eingehen. Aber gross kann ihre Zahl nicht sein, wenn selbst Metalle und so gut definirte Ionen wie N, S, O, die Halogene und HO in mehreren Werthigkeiten auftreten und auch den Sinn der Ladungen nicht festhalten, bald Anionen, bald Kationen sind. Ausserdem dreht man sich bei den Ladungsberechnungen vielfach nur im Kreise, und die Thatsache, dass Complexe Ionen ganz andere Ladungen aufweisen, als nach den sonst anzunehmenden Ladungen ihrer Bestandtheile zu erwarten ist, wird dadurch nur um so drückender.

Nun aber kommt noch hinzu, dass nach neueren Erfahrungen es sogar scheint, als ob nicht bloss zusammengesetzte Körper in Ionen zerfallen können, sondern auch einfache, denn es hat sich gezeigt, dass auch manche Elemente in Lösung als Elektrolyte auftreten. Herr Walden[2]) glaubt dieses insbesondere von Jod (gelöst in Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2) und Brom (gelöst in Arsentrichlorid, $AsCl_3$) nachgewiesen zu haben. Und da eine elektrolytische Leitung mit einem Ion undenkbar ist, nimmt er an, dass die Molekeln dieser Elemente in differente Ionen zu

[1]) Die Herren Walden und Centnerszwer scheinen in der That eine solche Valenz des S im SO_2 anzunehmen, indem sie sich darauf berufen, dass ja auch das gewöhnliche Element Te positiv vierwerthig ist. Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 156 (1902). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 43, 385 (1903).

zerfallen vermögen, so dass wir positive Jod- und Bromionen hätten und negative. Die gewöhnlichen Jod- und Bromionen etwa aus HJ und HBr wären dann schon zusammengesetzte Ionen, und da sie in diesen Verbindungen negativ auftreten, müsste man annehmen, dass die Theilionen mit verschiedenen Werthigkeiten versehen sind, etwa $J' = J_1' J_2''$. Die Beobachtungen führen zur Annahme, dass diese Theilionen als ein- und dreiwerthige Kationen aufzutreten vermögen, also könnte auch sein $J' = n J_1' + (n+1) J_2'$ oder $n J_1''' + (3n+1) J_2'$, und so liessen sich noch eine Menge anderer Combinationen bilden. Bereits früher waren die Herren Noyes und Lyon[1]) zu der Hypothese gelangt, dass auch eine Chlormolekel in zwei entgegengesetzt geladene Ionen zerfallen kann, Cl_1' und Cl_2', und dass selbst das Wasserstoffion seiner Ladung nicht sicher ist, denn Ammoniak, NH_3, sollte sich nicht bloss in N''' und $3H^{\cdot}$ dissociiren können, sondern auch in N''' und $3H'$.

Alle diese Beobachtungen sind noch zu neu und zu wenig gesichert, dass aber schon solche Vermuthungen wie die obigen aus Beobtungen entnommen werden können, zeigt auf das deutlichste, dass die Verhältnisse viel verwickelter liegen, als man früher annehmen zu dürfen geglaubt hat, und dass wir im Grunde genommen von den Ionen doch nur eine ziemlich geringe Kenntniss haben. So mag man denn einstweilen solche Elektrolyte, die den aus allgemeineren Erscheinungen zu entnehmenden Erwartungen nicht entsprechen — wie J, Br, JCl, JCl_3, JBr, PBr_3, PBr_5, $AsBr_3$, $SbCl_5$, C_5H_5N, $POBr_3$ und eine Menge anderer, die aufzuführen ermüden würde —, als „abnorme" Elektrolyte bezeichnen.

Man wird aber kaum umhin können, anzunehmen, dass die Ionen an sich keine ihnen von Natur zukommende Ladungen bestimmter Stärke und bestimmten Sinnes besitzen, sondern solche erst durch äussere Umstände erhalten. Hierfür scheint ausser dem, was schon angeführt ist (S. 497), noch Folgendes zu sprechen. Es mögen die beiden die Stromleitung bewirkenden Ionengruppen, etwa H und Cl, die ihnen zugeschriebenen Ladungen besitzen. Diese Stromleitung soll dann in der Weise geschehen, dass H-Ionen zur Kathode, und Cl-Ionen zur Anode getrieben werden. Ist ein positives Ion (H) an die Kathode angelangt, so giebt es dort seine positive Elektricität zur Neutralisirung einer gleich grossen Menge negativer Elektricität der Kathode ab und wird unelektrisch. Gleiches geschieht, wenn ein negatives Ion (Cl) an die Anode angekommen ist. Das Ergebniss ist, als wenn positive Elektricität durch das Elektrolyt zur Kathode, negative zur Anode gewandert wäre, ein Vorgang, der der Stromleitung entspricht, da ja durch die Ausgleichung mit entsprechenden, aber entgegengesetzten Ladungen in diesen Elektroden, der äussere Strom Gelegenheit bekommt, diese Ladungen zu ergänzen. So viel positive und negative

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **41**, 378 (1902).

Elektricität durch das Elektrolyt zu den Elektroden transportirt wird, so viel strömt auch im äusseren Kreise zu diesen Elektroden hin und die transportirte Elektricität im Elektrolyt und die strömende im äusseren Leiter ergängen sich so zu einem vollständigen Stromkreise, ein Ergebniss, als wenn ununterbrochene gleichmässige Strömung bestände.

In dieser Weise also geschähe die Leitung durch Ionen. Nachdem aber die Ionen ihren Zweck an den Elektroden erfüllt haben, sind sie unelektrisch und können mit bekannten Mitteln gesondert oder zusammen aufgefangen werden. Wenn wir sie nunmehr auf irgend eine Weise, etwa durch Belichtung oder Erhitzung oder durch Funken, wieder zum Elektrolyt HCl vereinigen, so bringen sie in diesem sicher keine freie Ladung mit, da sie ja alles an die Elektroden abgegeben haben sollen, und man sich auch — wenn man sie gesondert auffängt — davon überzeugen kann, dass sie in der That keine Ladung besitzen.

Zerfällt nun das Elektrolyt nachher wieder in Ionen, und weist an diesen Ladungen auf, so können diese Ladungen entstanden sein entweder durch die voraufgegangene chemische Verbindung der Ionen zum Elektrolyt oder durch den entgegengesetzten Akt der nachherigen Neuzerlegung in die Ionen. Für das erstere scheint manches zu sprechen, so namentlich die Thatsache, dass es Substanzen giebt, die ohne jede Lösung, sondern schon als solche Ionenleitung zeigen. Hierher gehören bekanntlich Glas, Quarz und viele Metallsalze (wie namentlich Metallsalze der Halogene und der Salpetersäure mit Silber, Zink, Blei, Cadmium, Kupfer, Kalium, Natrium, Ammonium), sowie Oxyde. Es ist wahr, dass es, um die Leitung hinreichend hervortreten zu lassen, oft einer Erwärmung der betreffenden Substanz selbst bis zum Schmelzen bedarf. Aber einerseits ist das nicht immer nöthig, indem manche dieser Substanzen schon bei Temperaturen, die mehrere hundert Grad unterhalb ihres Schmelzpunktes liegen, deutlich leiten. Andererseits wird man kaum geneigt sein, der etwa zugeführten Wärme die Schaffung von Ionenladungen zuzuschreiben, selbst wenn sie schon vorhandene Ladungen zu trennen im Stande sein sollte.

Wie sollen aber durch die chemische Verbindung solche Ladungen entstehen? Man könnte an Contactelektricität denken, welche auftreten müsste, weil die verschiedenen Ionen einander nahe kommen oder berühren. Wenn aber die Ionen frei werden, müssen diese Ladungen in jedem Ion verschwinden. Würden sie bleiben, so bedeutete das einen Energieverbrauch und für diesen Verbrauch bei der chemischen Verbindung müssen wir irgend eine Deckung haben, und eine solche Deckung müsste geradezu von ungeheurem Betrage sein. Auch findet sie erfahrungsmässig nicht statt, da bei chemischen Verbindungen sogar in der Regel Energie frei wird. Ueberhaupt mag man die Ionenladungen bei der chemischen Verbindung sich entstanden denken wie man will, so bleibt immer die Frage des Energieverbrauches ungelöst.

Man verstände wohl, warum die Ladungen nicht von den einzelnen Elementen, sondern, wie wir gesehen haben, wesentlich von der Constitution der Ionen abhängen, nicht aber, woher die Ladungen selbst so ohne jeden Hinweis eines Energieverbrauches durch die Verbindung gekommen sein sollten.

Bei den in Lösung leitenden Elektrolyten könnte man nun noch annehmen, dass die Ladungen der Ionen im Zerfallen der Molekeln entstehen. Dass das Lösungsmittel auf die Ionen nicht ohne Einfluss ist, unterliegt keinem Zweifel. Es wird später Einiges darüber zu sagen sein. Aber auch hier ist der Energieverbrauch nicht nachzuweisen. Und daran muss überhaupt jede Hypothese scheitern, da einsinnig geladene Ionen auch ohne Ladung auftreten können und nach Erfüllung einer bestimmten Aufgabe, hier der Stromleitung, sogar auftreten müssen. Wir vermögen nicht zu erkunden, woher sie diese einsinnigen Ladungen wieder bekommen sollen, weil wir nirgend diejenigen Energien verschwunden sehen, die zu ihrer Schaffung erforderlich sind und die sich selbst der allergröbsten Beobachtung nicht entziehen könnten, da ja selbst ganz minimale Theile von ihr in der Stromenergie sich sofort verrathen.

Nunmehr bleibt nur noch ein drittes übrig. Dass das Elektrolyt sich in der Lösung ganz oder zum Theil zerfallen darbietet, müssen wir, wie früher schon bemerkt, annehmen. Aber man könnte die Ionen zunächst als ungeladen ansehen und erst durch den Strom laden lassen, indem von den Elektroden Elektricität auf sie überginge. Es müsste dann weiter angenommen werden, dass die eine Gruppe von Ionen, die Kationen nur positive Elektricität zulasse, also an der Anode geladen wird, die andere nur negative, also an der Kathode ihre Ladung empfange. Alles andere, die Stromleitung betreffende, bliebe ungeändert. Aber dass ein innerlicher Unterschied gegen das frühere besteht, ist klar, denn wenn die Ionen an sich geladen sind, führen sie ihre eigene Elektricität zu den Elektroden und gleichen sie dort mit der Stromelektricität aus, werden sie aber erst von den Elektroden geladen, so transportiren sie nur die Stromelektricität zu den Elektroden und dort gleichen sich Stromelektricitäten aus. Im ersten Falle würde ausser Stromenergie auch (elektrische) Energie des Elektrolytes verbraucht, im zweiten nur Energie des Stromes, die Ionen besässen nach ihrer Abscheidung an den Elektroden die gleiche Energie wie vorher. Nach aussen aber würde sich dieser Unterschied nicht geltend machen, denn alles würde in Form von Leitfähigkeit oder Widerstand verrechnet werden. So wäre diese dritte Annahme an sich sehr bequem, aber die Erscheinungen der Elektrolyse, die wir noch kennen lernen werden, sind mit ihr nicht zu vereinigen.

Nach alledem ist die Theorie der Ionenleitung in ihren Grundlagen gerade so räthselvoll wie die der metallischen. Sie giebt, was durchaus zugestanden werden muss, klarere Bilder als diese letztere, sie gestattet

auch grosse Gebiete der Chemie und Physik unter gleichen einfachen Gesichtspunkten zu behandeln, aber von ihrem Grundübel, dem Mangel der erforderlichen Energien und sogar dem offensichtlichen Fehlen dieser Energien kann sie nicht befreit werden, oder man muss von dem Princip der Erhaltung der Energie für diesen Fall absehen. Wenn ich daher später auch eine eigene Hypothese über die Ionenladungen angebe, so geschieht es in dem Bestreben, wenigstens irgend einen Ausweg aus diesen Schwierigkeiten der sonst so schönen Ionenlehre nachzuweisen.

Wenn den stromleitenden Ionen Ladungen zugeschrieben werden, so hat man sich gefragt, ob es nicht möglich sei, diese Ladungen durch Scheidung der Ionen im Elektrolyt nachzuweisen. Da das Elektrolyt als solches keine elektrischen Eigenschaften zeigt, muss man annehmen, dass die Ionen gänzlich regellos, positive und negative durch einander in ihm gelagert sind oder sich bewegen. Jedes Ion wird sich elektrisch überall im Elektrolyt in Gleichgewicht befinden. Es wird also auch keiner Arbeit gegen die Elektricität kosten, es innerhalb des Elektrolytes beliebig zu bewegen. Sobald man aber positiv geladene Ionen von negativ geladenen scheidet, hört der frühere Gleichgewichtszustand auf. Es wäre deshalb auch begreiflich, mit ganz geringen Kräften hinreichende Mengen eines Ions innerhalb des Elektrolytes zu sammeln und durch das Elektrolyt nach aussen zu schaffen, weil ja auch in diesem Falle auf die Menge einer Ionenart gleiche Anziehung und Abstossung von den übrigen umgebenden Ionen ausgeübt wird. Es würde sich sogar diese Menge einsinnig geladener Ionen sofort von selbst rings an die Oberfläche des Elektrolytes zerstreuen und dort zum Vorschein kommen. Allein das Sammeln dieser Menge würde Einwirkung auf einzelne Molekeln erfordern, etwa mit Hülfe der seiner Zeit so berufenen Maxwell'schen thermodynamischen Dämonen. Praktisch ist es wegen der ungeheuren Zahl der Molekeln und des regellosen Durcheinander durch unmittelbaren Eingriff jedenfalls nicht möglich. Man könnte vielleicht auf die Idee kommen, durch Einsenken irgend einer Substanz in das Elektrolyt, welche eine der beiden Ionenarten bindet, die andere Ionenart von dieser frei zu machen und so zur Erscheinung zu bringen. Bei den thermisch dissociirten, nicht elektrischen Ionen, ist das in der That angängig, und wie bemerkt, auch ausgeführt. Eigentlich sollte sich das bis zu einem gewissen Grade auch bei den Elektrolytionen bewerkstelligen lassen. Die Anziehung der ungleichsinnig geladenen Ionen auf einander, so unbändig sie auch sein mag, kann man dagegen nicht geltend machen, jedes Ion erfährt ja von allen Seiten Anziehung und Abstossung, auch vermag ja deshalb der schwächste Strom solche Scheidung der Ionen herbeizuführen. Gleichwohl gelingt eine solche chemische oder physikalische Scheidung nicht, oder soll wenigstens bis jetzt nicht in nennenswerthem Maasse gelungen sein — die geringen von den Herren Ostwald und Nernst

in dieser Hinsicht erzielten Ergebnisse werden später mitgetheilt werden.

Um dieses zu erklären, hat Herr Nernst[1]) die Annahme gemacht, dass die Ionen, wenn sie ihre Ladungen tragen, andere Eigenschaften besitzen als ohne Ladungen, insbesondere auch nicht chemischen Kräften gehorchen, denen sie sonst unmittelbar Folge leisten. Er denkt sich die Verbindung eines Ions mit seiner Ladung, etwa mit einem Elektron, fast wie eine chemische, wodurch das Ion indifferent wird. Demnach soll $H^{\cdot}$ ganz etwas anderes sein wie H und Cl' ganz etwas anderes wie Cl, $Fe^{\cdots}$ ganz etwas anderes wie Fe u. s. f. Die $H^{\cdot}$, Cl', $Fe^{\cdots}$ u. s. f. sind schon eine Art indifferenter Verbindungen der materiellen Elemente H, Cl, Fe u. s. f. mit den elektrischen Ladungen. Das hört sich ganz plausibel an, und erklärt auch, warum in einer wässerigen Lösung von KCl solche Ionen wie K sich nicht unmittelbar nach ihrer Trennung von KCl, trotz ihrer starken Affinität zu HO, mit Wasser zu KOH umsetzen, zumal im Wasser sogar freie HO-Ionen vorhanden sind. Aber spricht das nicht zugleich dafür, dass die Ionen in der Molekel in der That nicht geladen sind? Wie könnten sie sonst bei ihrer durch Ladung herbeigeführten Indifferenz gegen einander ausserhalb des Lösungsmittels und selbst innerhalb desselben in der Molekel verharren? Doch nehmen wir die völlige Indifferenz der geladenen Molekeln gegen moleculare Kräfte an, so ist auch das nur ein Ausdruck der Thatsache, dass eine Scheidung einsinnig geladener Ionen in nennenswerthem Maasse nicht möglich ist.

Wollte man nun versuchen, von beiden Ionengruppen gleiche Mengen zu scheiden, wozu ja elektrische Kräfte dienen können, so hätte man mit der Schwierigkeit zu kämpfen, dass diese beiden Mengen sich sehr stark anziehen. Ihre Umgebung zwar käme wieder nur wenig in Betracht, aber sie selbst würden sich mit grosser Energie festhalten. Indessen sind einige Erfolge nach dieser Richtung doch zu verzeichnen.

Herr Ostwald[2]) stellte sich folgenden „selbstverständlichen" Versuch vor. „Zwei Gefässe *A*, *B* seien mit Chlorkaliumlösung gefüllt und isolirt aufgestellt; durch den mit derselben Flüssigkeit gefüllten Heber *H* seien sie zunächst leitend verbunden. Jetzt nähere man dem Gefässe *A* einen z. B. negativ elektrisch geladenen Körper; durch die Influenzwirkung desselben werden in dem leitenden System *AHB* die Elektrizitäten getrennt, *A* wird positiv, *B* negativ elektrisch. Entfernt man jetzt den Heber *H* und darauf den Körper *K*, so behält man *A* positiv und *B* negativ geladen. Es ist der alte elementare Influenzversuch nur an einem Leiter zweiter Classe ausgeführt."

„Nun kann aber in dem Leiter zweiter Classe die Elektricität nicht anders als gleichzeitig mit den Ionen wandern. Dass *A* positiv

---

[1]) Theoretische Chemie, 3. Aufl., S. 346. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 271 (1888).

elektrisch wird, kann somit nur auf die Weise geschehen, dass positiv elektrische Kaliumatome sich in *A* ansammeln, in *B* häufen sich negativ elektrische Chloratome an. Die Menge beider hängt von der Intensität der Influenzwirkung ab. Bleibt nach der Trennung *A* positiv, so kann dies nicht anders stattfinden, als indem positiv geladene unverbundene Kaliumatome in der Flüssigkeit enthalten sind. Entsprechendes gilt für *B*. Führt man, um *A* zu entladen, einen mit der Erde verbundenen Platindraht in die Lösung ein, so schwimmen die Kaliumatome zu ihm hin, geben ihre Elektrizität ab und wirken alsbald in gewöhnlicher Weise auf das Wasser ein, indem sie Kaliumhydroxyd bilden und Wasserstoff entwickeln, welcher, wenn die Elektricitätsmenge gross genug war, in Bläschen erscheint, in jedem Falle aber den Platindraht polarisirt."

Unwillkürlich fragt man, was ist in diesem Versuch aus den negativ geladenen Chlorionen geworden? Diese müssen doch im Gefässe *B* vorhanden sein, wie vorher auch die positiv geladenen Kaliumionen. Der Versuch würde also in der That die geladenen Ionen von einander trennen lehren, er scheint aber als solcher nicht ausgeführt, weil die Quantitäten gar zu minimal wären.

Dagegen haben die Herren Ostwald und Nernst[1]) später einen ähnlichen Versuch wirklich zur Erledigung gebracht. Aus einem mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten und aussen mit Stanniol belegten Ballon führte ein in gleicher Säure genässter Faden in ein zweites, gleichfalls mit dieser Säure gefülltes Gefäss, in das eine capillar ausgezogene Quecksilber-Tropfelektrode tauchte. Das Quecksilber war zur Erde abgeleitet. Lud man die äussere Belegung des Ballons mit Elektricität, so schlug das Quecksilber in der Elektrode heftig aus und es trat in der Capillare zwischen dem Quecksilber und der hochgesaugten Säure ein Gasbläschen auf. Der Vorgang bei diesem Versuch entspricht genau dem vorauf beschriebenen; die positiv gewählte Ladung der Stanniolbelegung zog durch Influenz die negative Elektricität, also im Sinne der Theorie die negativ geladenen SO_4-Ionen der verdünnten Schwefelsäure beider Gefässe und des sie verbindenden Fadens an sich, die sich dementsprechend an die innere Wandung des Ballons anlegen sollten, und trieb die positive Elektricität, also im Sinne der Theorie die positiv geladenen H_2-Ionen beider Gefässe und des Fadens zum Quecksilber der Tropfelektrode, woselbst Entladung dieser Ionen zur Erde eintrat. So blieb an dieser Elektrode ein unelektrisches Gasbläschen H_2, welches dadurch sichtbar wurde, dass es sich oben in einer Capillare ansammelte. Diesen Erfolg des Versuches, der noch durch eine Reihe anderer entsprechender Versuche gesichert wurde, sahen die Herren als einen Beweis für die Existenz geladener Ionen in der Schwefelsäurelösung an. Was sichtbar wurde, waren freilich nur

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 120 ff. (1889).

ungeladene Ionen, denn die noch geladenen SO_4-Ionen waren auf zu grosser Fläche verbreitet und dort festgehalten. Gleichwohl möchte man den Herren zustimmen, da ja in der Lösung Elektricität von aussen gar nicht hineinkam, die Ionen also, wenn sie Elektricität nach entgegengesetzten Richtungen führten, solche vorher gehabt haben müssen. Nur wenn selective, auswählende Influenz möglich wäre, indem die SO_4-Ionen negativ, die H-Ionen positiv influenzirt würden, könnte diese Schlussfolge bezweifelt werden, aber solche Influenz kennen wir nicht.

Indessen kann man die Verhältnisse doch auch anders auffassen. Influenz muss eintreten. Wird nun zwar jedes Ion mit beiden Elektricitäten influenzirt, vermögen aber die SO_4-Ionen leicht die positive, die H-Ionen leicht die negative Elektricität abzugeben, indem ihre Substanz immer nur zu der anderen Elektricität Verwandtschaft hat, und diese an sich zieht und festhält, so wird eine gegenseitige Elektricitätsübergabe in der That immer beim Zusammenfahren der Ionen in Folge ihrer Molecularbewegung erfolgen, und dann kann man von den eigenen Ladungen der Ionen allerdings absehen. Dieser Fall ist auch nicht ohne Weiteres von der Hand zu weisen, denn wenn die Stärke der nach aussen zur Erscheinung kommenden Influenz, d. h. der endlichen Trennung der beiden Elektricitätsarten in Körpern durch Wirkung einer influenzirenden Kraft, abhängig ist von der Natur der betreffenden Körper — die Trennung ist z. B. in Metallen sehr vollkommen, in Isolatoren sehr geringfügig (in denen dafür Polarisirungen der Molekeln auftreten) —, so kann das nur auf Rechnung von Kräften gesetzt werden, die die Molekeln ausüben. In vollkommenen Metallen giebt jede Molekel beide Arten Elektricität ohne jeden Widerstand weiter, in Folge dessen wirken die elektrischen Kräfte unbehindert und die Elektrizitäten gehen so weit als möglich aus einander, jede für sich und beide gegen einander. In vollkommenen Isolatoren haften beide Elektricitäten unverrückbar an den Molekeln, die elektrischen Kräfte sind machtlos, sie von ihnen zu trennen und vermögen nur die Molekeln zu drehen, wodurch der Polarisirungszustand entsteht. Dann kämen Substanzen, welche nicht vollkommen leiten und nicht vollkommen isoliren und deren Molekeln unter der Wirkung äusserer elektrischer Kräfte jede von beiden Elektricitäten gleich ausstrahlen. Endlich Elektrolyte, deren Molekeln jede eine Art Elektricität fester hält als die andere und letztere ganz oder zum Theil leicht abgiebt. Besteht ein solcher Körper nur aus Molekeln einer Art, so kann dadurch eine Elektricitätsleitung nicht zu Stande kommen, denn da alle Molekeln sich zu einander gleich verhalten, so tritt bei der ungeordneten Bewegung immer nur ein Auswechseln der leicht zu entlassenden Elektricitätsart ein und durchschnittlich bleibt alles ungeändert. Das erklärt, warum Elemente im Allgemeinen keine Elektrolyte sein können. Ist aber der Körper aus zwei Molekelngruppen zusammengesetzt, die sich zu den Elektricitätsarten entgegengesetzt verhalten, so muss sich

bei den Zusammenstössen allmählich die eine Gruppe vornehmlich mit der einen Elektricitätsart beladen, die andere Gruppe vornehmlich mit der anderen. Und nun können die elektrischen Kräfte in Wirksamkeit kommen. Gegenüber einer solchen Erklärung würde der Ostwald-Nernst'sche Versuch nicht beweisend sein, denn es ist nicht einmal nöthig, dass die Molekeln, hier Ionen, die betreffenden Elektricitäten mit besonderer Kraft festhalten, es ist nur erforderlich, dass dieses für die eine Elektricität mit grösserer Energie geschieht als für die andere.

Man könnte freilich glauben, dass der oben geschilderte Uebergang der Elektrizitäten von Ionen einer Art zu Ionen anderer Art mit besonderen Arbeitsleistungen verbunden sein müsste und die Herren Ostwald und Nernst haben thermodynamisch beweisen zu können gemeint, dass solche Arbeiten in Elektrolyten nicht vorhanden sind. Nachdem sie experimentell gefunden hatten, dass Elektrolyte elektrostatisch sich völlig so verhalten wie Metalle, denken sie sich folgenden Versuch. Eine Metallkugel wird von einer mit einem Elektrolyt gefüllten Kugelhohlschale rings umgeben. Der Kugel wird Elektricität zugeführt, indess das Elektrolyt der Schale durch einen mit ihm getränkten Faden mit einem sehr grossen das gleiche Elektrolyt enthaltenden Reservoir in Verbindung steht. Die Schale verhält sich dann elektrisch wie eine mit der Erde verbundene Metallschale; nur dass in ihrem Innern noch materielle Arbeitsleistungen vorfallen können. Jeder Elektricitätszufuhr zur inneren Kugel entspricht eine Elektricitätsbewegung durch Influenz innerhalb der Elektrolytschale. Diese bringt Joulewärme hervor. Es wird angenommen, dass die Elektricitätszufuhr äusserst langsam vor sich gehen soll und dementsprechend die Joulewärme als dem Quadrat der Stromstärke proportional zu vernachlässigen sei. Ferner wird angenommen, dass durch die Ionenbewegung entstehende Concentrationsänderungen Zeit haben, sich auszugleichen. Dann bleiben nur die Aenderung der inneren Energie und die der elektrischen Arbeit zu berücksichtigen. Sei dQ die zur Herbeiführung des Gleichgewichts erforderliche äussere Wärmezufuhr, dU die Aenderung der inneren Energie des Elektrolyts, dE die elektrische Arbeit bei der Vermehrung der Ladung der Kugel um de, so ist, weil dE proportional ede [Bd. 3, 1, S. 244, Gleichung 32)] sich findet,

1) $$JdQ = dU + aede,$$

woselbst a einen Proportionalitätsfactor darstellt. Indem ϑ und e als Variable gewählt werden, geht die Gleichung über in

2) $$JdQ = \left(\frac{\partial U}{\partial e} + ae\right)de + \frac{\partial U}{\partial \vartheta}d\vartheta,$$

so dass nach dem Entropieprincip wird

3) $$\frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial U}{\partial e} + ae\right) = \frac{\partial}{\partial e}\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial U}{\partial \vartheta}$$

oder

$$-\frac{1}{\vartheta^2}\left(\frac{\partial U}{\partial e}+ae\right)+\frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial e\,\partial\vartheta}\right)=\frac{1}{\vartheta}\,\frac{\partial^2 U}{\partial\vartheta\,\partial e},$$

d. h.

$$\frac{\partial U}{\partial e}+ae=0 \tag{4}$$

und

$$J\,dQ=\frac{\partial U}{\partial\vartheta}\,d\vartheta. \tag{5}$$

Lassen wir jetzt den ganzen Vorgang isothermisch geschehen, so bekommen wir

$$dQ=0. \tag{6}$$

Das aber würde bedeuten, dass die Ionen sich vollkommen frei im Elektrolyt bewegen und zwischen ihnen keinerlei Arbeitsvorgänge stattfinden. Die Herren sagen darum: „Dieser Forderung der mechanischen Wärmetheorie entspricht von den bisherigen Anschauungen über Elektrolyse nur die Hypothese von Arrhenius“ (eigentlich von Clausius, von der sich Arrhenius' Hypothese gar nicht unterscheidet). Allein die gemachten Vernachlässigungen sind meines Erachtens keineswegs zulässig, insbesondere nicht die der Joulewärme (Bd. 3, 1, S. 368). Und ferner sind im Elektrolyt nicht bloss ϑ und e unabhängig variabel, sondern auch die verschiedenen Concentrationen, selbst im Durchschnitt der ganzen Masse, dürfen nicht unberücksichtigt bleiben, denn sie können nicht von ϑ und e allein abhängen, da sie durch die innere Beschaffenheit des Elektrolytes mitbedingt sind, die noch von anderen Grössen bestimmt wird. Vor Allem aber handelt es sich gar nicht um umkehrbare Vorgänge, weil die Elektricitätsbewegung einen solchen umkehrbaren Vorgang nicht abgiebt, also ist schon die Aufstellung der Gleichung 3) nicht zulässig, es bleibt bei der Gleichung 2), aus der nichts zu schliessen ist. Thermodynamisch also steht jener Hypothese von der selectiven Bindung der Elektricitäten durch die Ionen nichts im Wege. Und da es sich nur um mehr moleculare Kräfte zu handeln braucht und nach aussen alles nur in Form von Widerstand zum Vorschein zu kommen vermag, so ist der Ostwald-Nernst'sche Versuch in der That nicht entscheidend. Aber wahrscheinlicher ist die Ionenhypothese durch ihn allerdings gemacht. Auch würde es übrigens auf die weitere Entwickelung keinen Einfluss haben, wenn man sie auch durch die hier angeführte ersetzen wollte. Denn da der Austausch der Ladungen ausserordentlich rasch vor sich gehen muss, stellt sich auch nach dieser Hypothese schnell ein Zustand her, der dem von der Ionentheorie angenommenen gleicht. Vielleicht bietet jedoch diese Selectionshypothese das schon erwähnte Mittel, den Energieschwierigkeiten der Ionentheorie zu entgehen. Wir nehmen also an, dass von den beiden Ionen eines Elektrolyts vor der Zertheilung in diese Ionen jedes Ion so-

wohl positive als negative Ladung trägt. $\dot{e}_+$, $\dot{e}'_+$ seien die Ladungen des einen Ions, $\dot{e}'_-$, $\dot{e}_-$ die des anderen Ions. Da das Elektrolyt keine elektrischen Eigenschaften aufweist, muss algebraisch jedenfalls sein

$$7) \qquad \dot{e}_+ + \dot{e}_- + \dot{e}'_+ + \dot{e}'_- = 0.$$

Die Erfahrung lehrt weiter, dass bei gewissen Zersetzungen gewisse Elektrolyte ebenfalls keine elektrischen Eigenschaften besitzen, wie bei thermischer Dissociation etwa der Salzsäure. Für solche Elektrolyte muss also auch sein

$$8) \qquad \dot{e}_+ + \dot{e}'_+ = 0, \quad \dot{e}_- + \dot{e}'_- = 0,$$

so dass jedes Ion zwei gleiche und entgegengesetzte Ladungen besitzen würde.

Nun soll vermittelst irgend welcher Kräfte, die von der Substanz der Ionen ausgehen und die ja auch sonst angenommen werden und angenommen werden müssen, soll also das eine Ion die Ladung $\dot{e}_+$ festhalten, diejenige $\dot{e}'_+$ jeweilig bis zu einem gewissen Theile leicht abgeben können, ebenso soll es sich mit dem zweiten Ion hinsichtlich der Ladungen $\dot{e}'_-$ und $\dot{e}_-$ verhalten. So lange die beiden Ionen in der Molekel vereinigt sind, ist es möglich, dass solche gegenseitige Abgaben gar nicht oder in bestimmter Zeit nur in sehr geringem Maasse erfolgen, weil die Ionen in der Molekel an ausgiebiger Bewegung, also auch an Zusammenstössen, behindert sind. Ist z. B. die Structur einer Molekel derartig, dass die Ionen niemals zusammenkommen, indem sie etwa um bestimmte Gleichgewichtslagen vibriren und ihre Vibrationsbahnen an einander nicht heranreichen oder an einander vorbeigehen, so werden gegenseitige Abgaben von Elektricität niemals stattfinden und jedes Ion wird seine Ladungen in alle Ewigkeit behalten können. Sind aber die Verhältnisse in der Molekel so geartet, dass die Ionen wohl zusammenzutreffen vermögen, so wird das Maass der gegenseitigen Abgabe von Elektricität von der Zahl der Zusammenstösse zwischen den Ionen abhängen. Im Laufe der Zeit muss dann allerdings die gegenseitige Elektricitätsabgabe eine vollständige sein, d. h. so weit erfolgen, als sie nach den vorbezeichneten Kräften überhaupt zu erfolgen vermag. Zuletzt würden die Ionen die Ladungen

$$\dot{e}_+ + (\dot{e}_-) + \dot{e}'_+ - (\dot{e}'_+) \quad \text{und} \quad \dot{e}'_- + (\dot{e}'_+) + \dot{e}_- - (\dot{e}_-)$$

haben, woselbst $(\dot{e}'_+)$ die Ladung ist, die das erste Ion von der Ladung $\dot{e}'_+$ und $(\dot{e}_-)$ die Ladung ist, die das zweite Ion von der Ladung $\dot{e}_-$ überhaupt abzugeben vermag. Allgemein werden hiernach nach irgend einer Zeit die auf den Ionen vorhandenen Ladungen sein

$$9) \qquad \begin{cases} e_+ = \dot{e}_+ + \alpha(\dot{e}_-) + \dot{e}'_+ - \beta(\dot{e}'_+), \\ e_- = \dot{e}'_- + \beta(\dot{e}'_+) + \dot{e}_- - \alpha(\dot{e}_-), \end{cases}$$

woselbst α und β echte Brüche bedeuten, die zwischen 0 und 1 liegen.

Ganz die gleichen Formeln in Verbindung mit den Formeln 7) oder 8), je nach den besonderen Verhältnissen, können wir behalten, wenn die Ionen durch irgend welche Einflüsse, wie Erhitzung, Belichtung, Lösung, Zersetzung u. s. f. frei geworden sind, und die Ionen können je nach der Art der Einflüsse elektrisch oder nicht elektrisch erscheinen, denn die Zahl der Möglichkeiten ist gross. Ionen, die aus Zersetzung durch Erhitzung frei geworden sind, können sich nicht elektrisch zeigen, weil sie in Folge des ständigen Bestehens der Gleichungen unter 8) jedes in der unzerfallenen Molekel immer gleiche und entgegengesetzte Ladungen besassen (wie wir es von den Ionen H und Cl der Salzsäure HCl annehmen), und weil sie auch im zersetzten Zustande ohne Dazwischenkunft einer äusseren Einwirkung Elektricitäten nicht gegenseitig auszutauschen vermögen. Die gleichen Ionen können, wenn der Zerfall der Molekeln durch Lösung erfolgt ist, die freieren Elektricitäten an einander abgeben und dann jedes mit einem Ueberschuss an einer Art Elektricität erscheinen, weil, etwa in Folge der besonderen Einwirkung dieses Lösungsmittels, ihr Zusammenstossen und längeres Beisammensein befördert oder auch der Zusammenhang zwischen ihnen und ihren Ladungen durch besondere Anziehung auf die letzteren gelockert ist.

Wenn diese Zahl der Möglichkeiten noch nicht reichen sollte, kann man annehmen, dass überhaupt alle vier Ladungen zwischen zwei Ionen zum Theil austauschbar sind. Man hat dann allgemein

$$10) \quad \begin{cases} e_+ = \dot{e_+} + \alpha_1 (\dot{e_-}) - \beta_1 (\dot{e_+}) + \acute{e_+} - \beta_2 (\acute{e_+}) + \alpha_2 (\acute{e_-}), \\ e_- = \acute{e_-} + \beta_2 (\acute{e_+}) - \alpha_2 (\acute{e_-}) + \dot{e_-} - \alpha_1 (\dot{e_-}) + \beta_1 (\dot{e_+}), \end{cases}$$

in denen die α, β Functionen der äusseren Umstände und der Zeit sein werden. Das letztere möchte bedenklich erscheinen. Allein es ist schon auf anderen Gebieten zweifelhaft geworden, ob man selbst bei molecularen Vorgängen immer stationäre Zustände annehmen darf. Und zweitens können und werden die α, β sehr rasch bestimmte Durchschnittswerthe erreichen. Ich wäre wohl auch in der Lage sie zu berechnen, doch kommt es hierauf nicht an. Die Hauptsache ist: Ladungen, die bald vorhanden sind, bald nicht und mit ihnen ungeheure Energien, die, ohne sich an das Princip der Erhaltung der Energie zu kehren, kommen und schwinden, spielen hier keine Rolle. Nur um Austauschungen handelt es sich, und diese können unter ganz geringen Energieumwandlungen vor sich gehen. So bedingt beispielsweise die Versetzung einer noch so grossen Elektricitätsmenge auf einen Körper, der gleich stark positiv wie negativ geladen ist, elektrischerseits unter Umständen gar keinen Arbeitsgewinn noch Arbeitsverlust. Und um ähnliche Versetzungen handelt es sich hier.

Wenn nun zuletzt ein Ion einen bestimmten Ueberschuss, etwa an positiver Ladung, erlangt hat, und diesen Ueberschuss bei der Stromleitung an einer der Elektroden, hier die Kathode, verliert, so bleibt es

immer noch geladen, nur mit zwei gleichen und entgegengesetzten Elektricitäten, es ist elektrisch neutral. Gleiches gilt von dem zweiten Ion. Verbinden wir sie wieder zu dem Elektrolyt, so wird dieses nunmehr, da beide Ionen Elektricitäten verloren haben, weniger innere Elektricität besitzen als früher. Gleichwohl kann bei erneuter Lösung abermals ein Austausch von Elektricitäten zwischen den Ionen erfolgen und ein Ueberladen jedes der Ionen mit einer Elektricitätsart. Die Ionen wären dann wieder zur Stromleitung bereit. Man sieht aber, dass, da jede Stromleitung Elektricitätsverlust nach sich zieht, zuletzt das Elektrolyt in ein Nichtelektrolyt übergehen muss, wenn es nur oft genug gelöst, zur Stromleitung benutzt, aus den neutral gewordenen Ionen regenerirt, abermals gelöst, zur Stromleitung benutzt, regenerirt u. s. f. wird. Diese Folge unserer Annahme, nach der also die Fähigkeit der Substanzen, elektrolytisch zu leiten, im Kleinen und Grossen sich mit der Zeit erschöpfen muss, ist ein Seitenstück zu allen sonst bekannten Erschöpfungserscheinungen. Positiv könnte sie vielleicht, wenn auch unter sehr grossen Schwierigkeiten geprüft werden, negativ nicht, da ja für die ursprünglichen Ladungen der Ionen gar keine Grenzen gesteckt sind und wir ja wissen, welch erstaunliche Energieanhäufungen selbst in minimalen Substanzmengen enthalten sein können.

Und consequent durchgeführt, müsste nach der gewöhnlichen Ionentheorie ein Elektrolyt sogar schon nach einer Stromleitung an elektrolytischer Eigenschaft erschöpft, also in ein Nichtelektrolyt übergegangen sein, so dass diese Theorie viel ungünstiger gestellt ist als die eben dargelegte.

Weiter möchte ich aber die, wie ich glaube, neue Hypothese, von so grossem Interesse sie mir zu sein scheint, an dieser Stelle nicht behandeln, da sie soweit geführt ist, dass sie in die übliche Ionenlehre einlenkt.

Hier ist nun der Ort, zunächst auf die Rolle des Lösungsmittels einzugehen, die ja gerade für die eben dargelegte Hypothese von Wichtigkeit ist. Es ist bekannt, dass nur gewisse Lösungsmittel ionisirend wirken. Ihre Zahl ist aber nicht unbedeutend, an anorganischen allein führt man gegenwärtig wohl an zwanzig auf und organische giebt es ganze Heere von ihnen. Die ionisirende Kraft hängt von den Eigenschaften des betreffenden Mittels und selbstverständlich auch von denen des betreffenden Elektrolyts ab. In ersterer Beziehung hat schon Herr J. J. Thomson [1]) vermuthet, dass, je grösser die Dielektricitätsconstante eines Lösungsmittels ist, desto grösser die ionisirende Kraft unter sonst gleichen Umständen ausfällt. Herr Nernst [2]) geht von der bekannten Thatsache aus, dass ein an der Grenze zweier dielektrischer Medien befindlicher, elektrisch geladener Punkt eine Kraftwirkung erfährt, die

[1]) Phil. Mag. 36, 321 (1893). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 531 (1894).

ihn in das Medium mit der grösseren Dielektricitätsconstante treibt. Wasser hat die zweitgrösste Dielektricitätsconstante, die wir kennen, gegen 80 (wenn die Dielektricitätsconstante des Gasraumes mit 1 bezeichnet wird), Benzol dagegen besitzt eine solche nur von 2,3. Ein elektrisches Ion wird also aus dem Benzol in das Wasser getrieben werden. Fügen wir demnach zu einem Gemenge von Wasser und Benzol einen in Wasser ionisirbaren Stoff hinzu, so wird, da die Ionisirung mit wachsender Verdünnung zunimmt, um so mehr von jenem Stoff im Wasser als im Benzol gelöst sein, je grösser die Verdünnung ist. Herr Nernst[1]) hat dieses schon im Jahre 1891 experimentell nachgewiesen. Der gelöste Stoff war Salicylsäure, welche sich in Wasser stark dissociirt, und zwar so, dass die Dissociation, Ionisirung, mit wachsender Verdünnung zunimmt. In der folgenden Zusammenstellung sind die Zahlen so geordnet, dass die Verdünnung von oben nach unten wächst. C_W, C_B bedeuten die in gleichen Massen (544 g) Wasser und Benzol von den verschiedenen Mengen hinzugefügter Salicylsäure aufgelöste Zahl Gramme:

C_W	C_B	C_W/C_B	C_W	C_B	C_W/C_B
0,912	4,34	0,21	0,126	0,146	0,86
0,756	2,81	0,27	0,094	0,0977	0,96
0,558	1,65	0,34	0,0668	0,0504	1,33
0,283	0,533	0,53	0,0363	0,0184	1,97
0,210	0,329	0,64			

In der That wachsen die Zahlen der dritten und letzten Spalte von oben nach unten, d. h. es wandert von der Salicylsäure um so mehr in das Wasser als in das Benzol, je mehr Ionen die Säure im Wasser verhältnissmässig entwickelt, da diese Säure in Benzol eher Associationen von Molekeln bildet als Dissociationen. Gleiches fand sich bei Benzoësäure, Essigsäure, Phenol u. a., die freilich in Wasser nur in geringem Grade und erst bei hohen Verdünnungen ionisirbar sind. Herr Nernst zog die Folgerung, dass schliesslich, bei unendlicher Verdünnung, der ganze Stoff in dasjenige Lösungsmittel, hier Wasser, übergegangen sein würde, in dem er vor Allem ionisirt wird. Hieraus kann man schon vermuten, dass die Ionisirung dem Gange der Dielektricitätsconstante folgen wird. Er giebt als plausibeln Grund an, dass, da der Ionisirung die elektrostatischen Kräfte zwischen den ungleichen Ionen entgegenstehen, alles, was diese Kräfte schwächt, die Ionisirung erleichtern muss. Anwachsen der Dielektricitätsconstante aber setzt diese Kräfte in der That herab, und das hat die gleiche Bedeutung auch für die hier behandelte Hypothese. Und so wird bei einem und demselben Lösungsmittel die ionisirende

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 110 ff. (1891).

Kraft mit steigender Dielektricitätsconstante zunehmen, z. B. bei Wasser mit fallender Temperatur, und würden wir verstehen, wenn von zwei Lösungsmitteln dasjenige grössere ionisirende Kraft besitzt, dem auch die grössere Dielektricitätsconstante zukommt.

Versuche ähnlicher Art haben die Herren Gentzsch und Sebald[1]) ausgeführt. Für Ammoniak, zwischen Wasser und Chloroform vertheilt, fanden sie, wenn φ' den Grad der ursprünglichen Verdünnung des Ammoniaks in Wasser allein bedeutet (1 Grammmolekel in φ' Liter), bei 25° C.:

φ'	C_W	C_{Ch}	C_W/C_{Ch}
1	0,04425	0,00165	26,2
2	0,02199	0,00091	24,1
4	0,01101	0,00044	24,7
8	0,00572	0,00021	25,7
16	0,00275	0,00011	24,6

Hier ist das Verteilungsverhältniss constant, woraus zu schliessen wäre, dass Ammoniak entweder in beiden Lösungen überhaupt nicht dissociirt wird, oder in beiden in gleicher Weise.

Allein sie ermittelten zugleich, dass auf dieses Verhältniss die Temperatur einen sehr bedeutenden Einfluss hat, derart, dass es mit steigender Wärme zu Gunsten des Wassers anwächst, aber auch zu Ungunsten fallen kann. Piperidin, $C_5H_{11}N$, verhielt sich zwischen Wasser und Benzol zunächst ganz so wie in Herrn Nernst's Versuchen Salicylsäure zwischen diesen Flüssigkeiten. Wuchs jedoch die Temperatur, so entnahm das Benzol immer mehr dieses Stoffes aus dem Wasser. In der That betrug seine procentische Entnahme, ξ, wenn die ursprüngliche Verdünnung des Piperidins in Wasser 32 war, bei

τ° C. . .	5,5	8	12	17	20	25	30	34	50
ξ	27,86	29,63	33,29	36,60	38,84	42,16	45,49	47,87	59,60

was eine der Temperatur proportional ansteigende Bereicherung des Benzols an Piperidin auf Kosten des Wassers, mit etwa 0,72 Proc. für 1° C., bedeutet. Wie Piperidin soll sich zwischen Wasser und Benzol Salicylsäure, Blausäure, Essigsäure und Pyridin verhalten. Dagegen soll zwischen den gleichen Flüssigkeiten der Vertheilungscoëfficient zu Gunsten des Wassers mit steigender Temperatur zunehmen bei Benzoësäure und Cyanessigsäure. Ferner in Vorteil mit wachsender Temperatur kam Wasser gegen Aether bei Bernsteinsäure, Cyanessigsäure. Essigsäure, Quecksilberchlorid, Eisencyanid (überhaupt bei allen untersuchten Stoffen), und Wasser gegen Chloroform in Vortheil bei Salicylsäure, in Nachtheil bei Ammoniak.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 258 (1899).

Fremde Zusätze übten noch eine besondere Wirkung aus. So trieb ein Zusatz von NaOH das Piperidin aus dem Wasser in das Benzol, und um so mehr, je grösser dieser Zusatz war[1]). Doch trat die Lauge an die Stelle des Piperidins, es handelt sich also mehr um eine Verdrängung.

Neuerdings hat Herr Brillouin[2]) die J. J. Thomson-Nernst'sche Hypothese von der dielektrischen Wirkung des Lösungsmittels auf die Ionisirung der Elektrolyte einer eingehenderen analytischen Untersuchung unterzogen, indem er noch eine später näher auszuführende Hypothese berücksichtigt, die von Herrn F. Kohlrausch herrührt, wonach die Ionen in den Lösungsmitteln in der Regel nicht als solche, sondern von einer Hülle des betreffenden Lösungsmittels umgeben, sich bewegen sollen. Herr Brillouin setzt über diese Hüllen nichts voraus, er nimmt sie nur an, gewissermaassen als Molekeln, innerhalb deren die Ionen einzeln und zu mehreren vorhanden sind und an deren Grenzflächen Inductionen stattfinden können. Bezeichnet man die Radien der Hüllen (oder Molekeln) mit R_1, R_2, die Ladungen der Ionen mit e_1, e_2, den Abstand der Ionen, diese in den Mittelpunkten der Hüllen gedacht, mit r, die Dielektricitätsconstante des betreffenden Lösungsmittels, bezogen auf diejenige des freien Raumes, mit K, so giebt der genannte für die Kraftwirkung zweier vollständig (auch mit ihren Hüllen) getrennter Ionen im Lösungsmittel auf einander:

$$11) \qquad A = \varepsilon \frac{e_1 e_2}{K r^2} + \frac{1}{2} \varepsilon \frac{1 - K}{K(1 + K)} (R_1^3 e_2^2 + R_2^3 e_1^2) \frac{4}{r^5}.$$

Da K für irdische Substanzen stets grösser ist als 1, findet sich das zweite Glied immer negativ. Sind also e_1, e_2 von entgegengesetztem Zeichen, so erscheint A gegen seinen Wert im freien Raume weniger verringert als im Verhältniss von $1 : K$ — da sich dann das zweite Glied absolut zum ersten addirt — und um so weniger, je kleiner r ist im Verhältniss zu den R, je näher also die beiden Ionen einander sind. Haben dagegen e_1, e_2 gleiche Zeichen, so subtrahirt sich das zweite Glied von dem ersten und die Verringerung der Kraftwirkung ist eine stärkere als dem Verhältniss $1 : K$ entspricht, und um so stärker, je weniger die Ionen von einander abstehen. Die Ionenanziehungen nehmen demnach, im Falle die Ionen Hüllen mit sich führen (innerhalb von Molekeln liegen) sollten, weniger ab, die Ionenabstossungen stärker ab als sich allein nach der Höhe der Dielektricität des Lösungsmittels berechnet. Daraus folgt, dass insgesammt dem Anwachsen der Dielektricität des Lösungsmittels ein nur schwächeres Anwachsen der Freiheit der Ionen von einander entspricht, und ein um so schwächeres, je geringer der Abstand der Ionen ist im Verhältniss zu dem Umfang

[1]) Vergl. auch Rothmund und Drucker, Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 827 (1903). — [2]) Annales de chimie et de physique, VIII série, Tome VII, p. 289, 1906.

der von ihnen mitgeführten Hüllen (eventuell Molekeln, innerhalb deren sie sich befinden).

Herr Brillouin untersucht sodann den Fall, dass die Ionen noch nicht getrennt sind, sondern sich innerhalb einer gemeinschaftlichen Hülle (einer und derselben Molekel) befinden. Liegen sie beide fast in der Mitte der Hülle, so ist die Kraft, die ein Ion auf eine Elektricitätseinheit des anderen Ion ausübt,

$$12) \qquad A = \varepsilon \frac{e}{r^2}\left[1 - \frac{2K-2}{2K+1}\left(\frac{r}{R}\right)^3\right],$$

woselbst R den Radius der Hülle bedeutet. Hiernach ist der Einfluss der Umgebung auf das Verhalten der Ionen zu einander bestimmt durch

$$13) \qquad A' = -\varepsilon \frac{e}{r^2}\frac{2K-2}{2K+1}\left(\frac{r}{R}\right)^3,$$

und er besteht wieder in einer Verringerung der Anziehung und Vergrösserung der Abstossung der Ionen auf einander. Dieser Einfluss aber hängt nur für kleinere Werthe des K von der Dielektricität des Lösungsmittels wesentlicher ab, denn schon für $K = 5$ beträgt der Werth des Factors $\frac{2K-2}{2K+1} = \frac{8}{11}$, für $K = 10$ ist $\frac{2K-2}{2K+1} = \frac{18}{21}$. Viel mehr kann das Verhältniss des Abstandes der Ionen in der Molekel zum Umfang ihrer Hülle von Bedeutung werden.

Endlich stellt der Genannte noch folgende Betrachtung an. Für ein Elektrolyt innerhalb eines Lösungsmittels kommt nicht allein der Einfluss des Lösungsmittels in Frage, sondern auch derjenige des Elektrolyts. Nehmen wir an, dass die Ladungen der Ionen im Elektrolyt ein gleichförmiges elektrisches Feld hervorrufen, so wird dieses Feld in jeder Molekel, indem es die entgegengesetzt geladenen Ionen bis zu einem gewissen Abstande r scheidet, ein elektrisches Moment er herbeiführen. Die Grösse dieses Moments hängt ab von den elektrischen und nichtelektrischen Gegenwirkungen in der Molekel, die die Ionen zusammenzuhalten streben. Ist die Grösse dieser Gegenwirkungen B, so haben wir nach bekannten Berechnungen von Clausius:

$$14) \qquad er = \frac{1}{4\pi\varepsilon}\frac{3}{N}\frac{K'-1}{K'+2}B,$$

woselbst K' die Dielektricitätsconstante und N die Zahl Molekeln in der Volumeneinheit des Elektrolyts bedeutet. Also wird

$$15_1) \qquad B = \frac{N}{3}4\pi\varepsilon er\frac{K'+2}{K'-1}.$$

B ist die die Ionen in der Molekel zusammenhaltende Kraft. Hierin haben wir noch, da $\frac{4\pi}{3}NR^3 = 1$ ist, $\frac{N}{3}4\pi = \frac{1}{R^3}$, so dass auch wird

$$15_2) \qquad B = \varepsilon e r \frac{K'+2}{K'-1} \frac{1}{R^3}.$$

Wenn nun das Feld des Lösungsmittels den Zusammenhang der Ionen in der Molekel zu lockern strebt, so ist die resultirende Kraft

$$16) \qquad B + A' = \frac{\varepsilon e r}{R^3} \left(\frac{K'+2}{K'-1} - \frac{2(K-1)}{2K+1} \right),$$

und folglich bleiben die Ionen zusammen, wenn

$$17) \qquad \frac{K'+2}{K'-1} > \frac{2(K-1)}{2K+1}$$

ist, und sie gehen aus einander, wenn das umgekehrte stattfindet, wir also

$$18) \qquad \frac{K'+2}{K'-1} < \frac{2(K-1)}{2K+1}$$

haben. In Lösungsmitteln mit hoher Dielektricitätsconstante wird immer das letztere zu erwarten sein, solche Mittel werden also ionisirend wirken.

Aus allen diesen Berechnungen, wenn sie auch der Natur der Sache nach nur sehr unsicher und problematisch sein können, ergiebt sich, dass die Verhältnisse doch recht verwickelt liegen und man über die Rolle des Lösungsmittels nur ganz allgemeine Angaben zu machen vermag. Es kommt nicht bloss dessen Dielektricität in Frage, sondern auch die des Elektrolyts, sodann der Abstand der Ionen, der Umfang der Einheiten (Hüllen oder Molekeln), innerhalb deren die Ionen sich befinden u. a. Hiernach wird man verstehen können, warum auch Widersprüche gegen die J. J. Thomson-Nernst'sche Hypothese auftreten können; es sind nicht eigentlich Widersprüche, sondern nur Abweichungen von den vorausgesetzten einfachen Verhältnissen. Letztere finden nur statt, wenn die Ionen hinreichend weit aus einander stehen, so dass auch zwischen ihnen sich eine hinlängliche Menge freies Lösungsmittel befindet.

In der That zeigt sich auch das J. J. Thomson-Nernst'sche Gesetz nur im Durchschnitt bestätigt. Ich lasse eine Tabelle folgen, die von Herrn P. Walden[1]) herrührt und zur Klarstellung dieser Verhältnisse dienen kann. Sie betrifft den Grad der Ionisirung eines und desselben Elektrolyts, Tetraäthylammoniumjodid, $N(C_2H_5)_4J$, in verschiedenen, 50, Lösungsmitteln, bei drei Verdünnungen 10^{-3} $\varphi = 100$, 1000, 2000 und bei der Temperatur 25° C.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 54, 222 (1906).

Lösungsmittel		Dielektricitäts-constante bei 20° C.	α = Ionisirungs-(Dissociations)grad		
Name	Formel		$10^{-3}\varphi = 100$	$10^{-3}\varphi = 1000$	$10^{-3}\varphi = 2000$
Formamid	$HCONH_2$	84	93	98	98
Wasser	H_2O	81,7	91	98	99
Glycolsäurenitril	$HCOHCNH$	67,9	93	98	99
Aethylencyanid	$(CH_2CN)_2$	57,3—61,2	90	95	96
Nitrosodimethylin	$(CH_3)_2NNO$	53,3	—	(89)	(91)
Citraconsäureanhydrid	$CCH_3CH(CO)_2O$	39,5	82	93	94
Nitromethan	CH_3NO_2	38,2—40,4	78	92	93
Furfurol	$(CH)_3COCOH$	36,5—39,4	78	91	93
Milchsäurenitril	$CH_3CCNOHH$	37,7	—	89	91
Acetonitril	CH_3CN	35,8—36,4	74	90	92
Methylrhodanid	CH_3SCN	33,3—35,9	77	89	91
Glycol	$(CH_2OH)_2$	34,5	78	89	—
Nitrobenzol	$C_6H_5NO_2$	33,4—37,4	71	88	90
Methylalkohol	CH_3OH	32,5—34,8	73	88	90
Cyanessigsäuremethylester	$CH_2CNCOOCH_3$	28,8	69	84	87
Propionitril	C_2H_5CN	26,5—27,2	65	84	87
Aethylrhodanid	C_2H_5SCN	26,5—31,2	63	83	86
Cyanessigsäureäthylester	$CH_2CNCOOC_2H_5$	26,2—26,7	65	83	87
Benzonitril	C_6H_5CN	26,0	61	80	84
Epichlorhydrin	$O(CH_2)_2CHCl$	26?	60	81	85
Aethylacetoa	$CH_3COCH_2CH_3$	25,1—26,0	—	83	87
Aethylalkohol	C_2H_5OH	24,7—27,4	54	78	82

Methylsenföl	CH_3NCS	17,9—19,7	—	ca. 77	—
Aethylsenföl	CH_3CH_2NCS	19,4—22,0	—	66	—
Propionaldehyd	CH_3CH_2COH	14,4—18,5	55	(75)	—
Essigsäureanhydrid	$(CH_3CO)_2O$	17,9	58	79	84
Benzaldehyd	C_6H_5COH	14,5—16,9	51	73	78
Benzylcyanid	$C_6H_5CH_2CN$	15,0—16,7	46	74	79
Acetylbromid	CH_3COBr	16,2	47	73	78
Anisaldehyd	$C_6H_4OCH_3COH$	15,5	—	76	81
Acetylchlorid	CH_3COCl	15,5	46	72	79
Salicylaldehyd	C_6H_4OHCOH	19,3 (19,2)	34	55	61
Isobuttersäureanhydrid	$((CH_3)_2CHCO)_2O$	13,6	—	ca. 66	ca. 73
Thioessigsäure	CH_3COSH	12,8—17,3	—	ca. 68	ca. 74
Benzoylessigsäureäthylester	$C_6H_5COCH_2COOC_2H_5$	11,0—14,3	—	ca. 50	ca. 56
Malonsäuredimethylester	$CH_2(COOCH_3)_2$	10,3	—	—	41
Isoveralaldehyd	$(CH_3)_2CHCH_2COH$	10,1—11,8	—	—	—
Essigsäure	CH_3COOH	6,5	—	— (7)	— (9)
Dimethylsulfid	$(CH_3)_2S$	6,2	—	—	—
Aethylmercaptan	C_2H_5SH	8,0	—	—	—
Aldoxim	CH_3CHNOH	3,4	—	—	—
Tetranitromethan	$C(NO_2)_4$	$< 2,2$	—	—	—
Schwefelsäuredimethylester	$SO_2(OCH_3)_2$	46,5	—	91	93
Schwefelsäurediäthylester	$SO_2(OC_2H_5)_2$	ca. 30	—	84	86
Asymmetrisches Diäthylsulfit	$C_2H_5SO_3C_2H_5$	38,6	—	94	95
Salpetersäureäthylester	$C_2H_5ONO_2$	19,4—17,7	—	58 (72)	67 (78)
Symmetrisches Diäthylsulfit	$SO(OC_2H_5)_2$	16,0	—	50	61
Borsäuretrimethylester	$B(OCH_3)_3$	8,0	—	(9)	(12)

In welcher Weise der Ionisirungs-(Dissociations)grad ermittelt ist, wird noch Gegenstand weitläufiger Erörterungen sein. Dort wird auch gezeigt werden, dass gegenwärtig eine wirklich einwandfreie Methode, ihn zu bestimmen, nicht vorhanden ist. Für eine erste Uebersicht aber genügen die Zahlen, weil es nicht auf ihren Betrag, sondern auf ihren Gang ankommt. Und man sieht, dass sie im Durchschnitt in der That in diesem Gange mit dem Gange der Zahlen für die Dielektricitätsconstante übereinstimmen. Im Einzelnen sind aber erhebliche Unterschiede vorhanden. Ich weise noch darauf hin, dass die Dielektricitätsconstanten viel rascher fallen als die Ionisirungsgrade, was nach den mitgetheilten Berechnungen des Herrn Brillouin zu erwarten stand.

Herr Walden hat noch aus seinen Ermittelungen folgendes eigenartige Gesetz abgeleitet: „Falls Lösungen ein und desselben Normalelektrolyten in verschiedenen Solvenzien den gleichen Dissociationsgrad besitzen, so repräsentirt das Product aus der Dielektricitätsconstante × Cubikwurzel der Verdünnung für alle diese Lösungen praktisch einen constanten Wert.“ Wir hätten hiernach

19) $$\frac{K}{K_1} = \frac{\sqrt[3]{\varphi_1}}{\sqrt[3]{\varphi}}, \text{ wenn } \alpha = \alpha_1$$

und

20) $$K\sqrt[3]{\varphi} = K_1\sqrt[3]{\varphi_1} = K_2\sqrt[3]{\varphi_2} = \cdots, \text{ wenn } \alpha = \alpha_1 = \alpha_2 = \cdots$$

Folgende Tabellen sollen eine Bestätigung dieses Gesetzes enthalten:

Elektrolyt	K	$10^{-3}\varphi$	$K\sqrt[3]{\varphi}$
	$\alpha = 0{,}47$		
CH_3OH	32,5	8	65
C_2H_5OH	21,7	50	80
CH_3COBr	16,2	100	75
C_6H_5COH	16,9	64	78
CH_3CN	35,8	10	77
	$\alpha = 0{,}66$		
CH_3NO_2	40	28	122
CH_3CN	35,8	40	123
C_2H_5OH	21,7	256	139
$C_6H_5CH_2CN$	16,7	400	123
$C_6H_4OCH_3COH$	15,5	400	114
	$\alpha = 0{,}83$		
H_2O	82	32	254
CH_3NO_2	40	200	234
$(CH)_2COCOH$	39	200	230
CH_3CN	36	320	245
CH_3SCN	36	270	233

Elektrolyt	K	$10^{-3}\varphi$	$K\sqrt[3]{\varphi}$
CH_3OH	32,5	400	240
C_2H_5CN	27,2	800	253
$CH_3COCH_2COCH_3$	26,0	1000	260
$(CH_3CO)_2O$	17,9	2000	226
$C_6H_5CH_2CN$	16,7	3200	246
$C_6H_4OCH_3COH$	15,5	3100	226
C_6H_5COH	14,5	4100	232
	$\alpha = 0{,}91$		
H_2O	82	110	383
$(CH)_3COCOH$	39	800	365
CH_3NO_2	40	800	371
CH_3CN	36	1000	358
CH_3OH	32,5	2000	365

Und sie bewahrheiten in der That Herrn Walden's Behauptung.

Auch andere Eigenschaften der Lösungsmittel hat man mit ihrer ionisirenden Kraft zusammengestellt, so insbesondere die Höhe der Verdampfungswärme, Viscosität, capillar gehobene Molekelnzahl u. s. f. Aber die so vielfach vermeintlich gefundene Parallelität ist eine nur sehr oberflächliche, jedenfalls nicht entfernt mit derjenigen zu vergleichen, die zwischen Dielektricität und ionisirender Kraft vorhanden ist, wenngleich auch hier noch sehr vieles, wie wir gesehen haben, zweifelhaft und unsicher ist.

Herr Brühl[1]), der diesem Gegenstande grosse Aufmerksamkeit gewidmet hat, gelangt zu dem gleichen Resultat, welches noch dadurch an Bedeutung gewinnt, dass auch die Natur des zu ionisirenden Stoffes in Betracht kommt. Der Genannte führt in dieser Beziehung an, dass Ameisensäure ein vorzügliches Ionisirungsmittel für Salze ist, dass es dagegen Salzsäure und Trichloressigsäure nicht nur nicht ionisirt, sondern anscheinend sogar associirt.

Herr Tolloczko[2]) theilt mit, dass in Antimonchlorür, $SbCl_3$, eine Reihe organischer Stoffe zwar gelöst, aber nicht dissociirt werden, so Xylol, Anthracen, Diphenylmethan, Acetophenon, Benzophenon, dagegen KBr und KCl nicht nur gelöst, sondern auch sich stark dissociirt zeigen. Nach anderen Untersuchungen soll flüssiges Ammoniak, welches im Allgemeinen ein vorzüglicher Ionisator ist, gewisse Stoffe, wie KJ, $NaNO_3$, nur in sehr hohen Verdünnungen ionisiren, sonst sogar associiren. Und ähnlicher Beispiele kennt man noch eine ziemliche Anzahl.

In chemischer Beziehung bemerkt Herr Brühl, dass für die ionisirende Kraft „vornehmlich disponible chemische Valenzen ungesättigter mehrwerthiger Atome in Betracht kommen, so z. B. des Sauerstoffs im

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 3 ff. (1899). — [2]) Ibid. 30, 705 (1899).

Wasser, des Stickstoffs im flüssigen Ammoniak und in den Cyanverbindungen usw." „Nur solche Media können gute Dielektrica und Dissociatoren sein, in welchen disponible chemische Affinitäten vorkommen." Es sollen also die Ionen sich auch mit Molekeln des Lösungsmittels associiren können.

Die Lösungsmittel sind übrigens auch selbst zum Theil Elektrolyte, wenn auch im Allgemeinen nur sehr schwache. Darauf komme ich noch zurück.

Von Interesse ist noch eine Betrachtung, die von den Herren Drude und Nernst[1]) herrührt und Erwähnung finden muss. Sind nämlich die Ionen geladen, so müssen sie in ihrer Umgebung eine Elektrostriction hervorrufen, wodurch sich die Dichte der Lösung ändert. Die Genannten berechnen diese Elektrostriction nach der einfachen Maxwell'schen Theorie (Bd. 3, 1, Abschnitt 91). Sei F die elektrische Feldstärke innerhalb der Lösung bezogen auf Volumeneinheit, dann wird die Energie $\frac{KF^2}{8\pi}$. Bedeuten ferner p, p' den Druck in der Lösung vor und nach der Elektrisirung, so erfordert eine Compression der Volumeneinheit der Lösung um den Betrag dv vor der Elektrisirung die Arbeit $p\,dv$, nach derselben die $p'dv$, die Differenz $p\,dv - p'dv$ muss der Aenderung gleich sein, die die elektrische Energie der Volumeneinheit durch die Compression erfährt, indem wir andere Energieänderungen ausschliessen. Also haben wir

$$21) \qquad (p - p')dv = -\frac{1}{8\pi}\frac{\partial(KF^2)}{\partial v}dv,$$

und indem wir die sonst durch die Druckänderung von p zu p' eintretende Compression der Volumeneinheit mit Δv und den cubischen Compressionscoëfficienten der Lösung mit β bezeichnen, so dass wird $\beta\Delta v = p - p'$, erhalten wir für die Volumeneinheit

$$22) \qquad \Delta v = -\frac{1}{8\pi\beta}\frac{\partial(KF^2)}{\partial v}$$

und für die ganze Lösung

$$23) \qquad \Delta V = -\frac{1}{8\pi}\iiint\frac{1}{\beta}\frac{\partial(KF^2)}{\partial v}d\tau,$$

wo $d\tau$ ein Raumelement der Lösung festsetzt. Es beziehe sich F auf die elektrische Kraft eines positiven Ion, F' auf die eines negativen Ion, die entsprechenden ΔV seien $\Delta V'$ und $\Delta V'$. Haben wir dann in der Raumeinheit N Molekeln des Elektrolyts aufgelöst und beträgt der Ionisirungs-(Dissociations)grad α, so dass $N\alpha$ positive und ebenso viele negative Ionen vorhanden sind — ein binäres Elektrolyt voraus-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 15, 79 (1894).

gesetzt —, so bekommen wir hiernach als gesammte Volumenänderung in Folge der Elektrostriction

$$24) \quad N\alpha(\Delta V' + \Delta V'') = -\frac{N\alpha}{8\pi}\iiint \frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial(KF'^2)}{\partial v} + \frac{\partial(KF''^2)}{\partial v}\right) d\tau.$$

So wäre, wenn der Radius eines kugelförmig gedachten Ions R und die Ladung absolut e beträgt im Abstande r

$$25) \quad F' = \frac{\varepsilon}{K}\frac{e}{r^2}, \quad F'' = -\frac{\varepsilon}{K}\frac{e}{r^2},$$

und da die Ionen sehr klein sind, mit hinreichender Annäherung

$$26) \quad N\alpha(\Delta V' + \Delta V'') = \frac{\varepsilon^2 e^2}{2\beta}\frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial v}\left(\frac{1}{R'} + \frac{1}{R''}\right) N\alpha.$$

Für vollständige Ionisirung, Dissociation, $\alpha = 1$, wäre die gesammte Elektrostriction proportional N, d. h. der Concentration.

„Es scheint nun in der That," bemerken die Genannten, „als ob in der Dichte der Salzlösungen der Einfluss der Elektrostriction zu erkennen sei." Zieht man nämlich bei wässerigen Salzlösungen, um das Volumen der gelösten Substanz zu erhalten, vom beobachteten Volumen der Lösung das Volumen des nicht comprimirt angenommenen Lösungsmittels ab, so findet man ausnahmslos zu kleine, mitunter sogar negative Zahlen, während bei Nichtelektrolyten im Allgemeinen zutreffende Zahlen ermittelt werden. Hieraus wird geschlossen, dass bei jenen Lösungen das Volumen des Wassers thatsächlich kleiner ist als angenommen wurde, und diese Verkleinerung wird auf Rechnung der Elektrostriction gesetzt, da die Salze Elektrolyte sind. Eine Vergrösserung der Dissociation bringt eine Vergrösserung der Elektrostriction mit sich, also eine Verkleinerung des in der angegebenen Weise berechneten Volumens des Elektrolyts. Die Herren Drude und Nernst beziehen alles auf das Molecularvolumen. Dieses nähme also für Elektrolyte mit steigender Dissociation scheinbar ab, „vorausgesetzt, dass durch die Dissociation des Salzes an sich sein Molecularvolumen nicht geändert wird, oder dass, mit anderen Worten, das Molecularvolumen der nicht dissociirten Molecüle gleich der Summe der Molecularvolumina der freien Ionen ist. Wie genau diese Voraussetzung zutrifft, wissen wir nicht, aber nach allen Analogien ist zu schliessen, dass sie mit ziemlicher Annäherung zutrifft, da doch das Molecularvolumen eine ausgesprochen additive Eigenschaft ist". Eigentlich ist auch noch vorausgesetzt, dass andere Kräfte als elektrische zwischen Elektrolyt und Lösungsmittel nicht wirken, und nicht etwa durch solche Kräfte eine Verdichtung des Lösungsmittels herbeigeführt wird, wie wir das in manchen Fällen auch bei Nichtelektrolyten sehen. Eines der von den Genannten angeführten Beispiele ist folgendes: Natriumacetat, völlig in Wasser dissociirt, zeigt das scheinbare Molecularvolumen 40,0, das ihm im freien Zustande zukommende Molecularvolumen beträgt 49,5. Die

Differenz ist 9,5 und auf Elektrostriction des Wassers gesetzt. Sie berechnen diese Elektrostriction noch für mehrere andere Elektrolyte und kommen zum Schluss, „dass für die Elektrostriction pro g-Molekel eines binären, aus zwei einwerthigen Ionen bestehenden Elektrolyts sich in einer Anzahl Fälle nahe (etwa bis auf die Beobachtungsfehler) gleiche Zahlen (8 bis 11 ccm pro Liter) ergeben haben". Wegen der weiteren Untersuchungen und Folgerungen darf auf die Originalarbeit verwiesen werden.

b) Leitfähigkeit der Elektrolyte.

In diesem Unterabschnitte soll zunächst einiges experimentelle Material zusammengestellt werden, auf das ich mich später berufen kann.

Nach früheren Annahmen sollen elektrolytische Leitung zeigen alle Säuren, Basen und Salze, welche 1. durch besondere Bereitwilligkeit zu chemischen Reactionen, 2. durch eine besondere Schnelligkeit, mit der diese an ihnen verlaufen, ausgezeichnet sind, wobei 3. diese Reactionen nicht zwischen beliebigen Elementen der Stoffe, sondern zwischen besonderen Bestandtheilen oder Spaltungsstücken, etwa den Ionen, erfolgen [1]). Demnach sind [2]) starke Elektrolyte alle Säuren und Basen, welche als Kationen irgend ein Alkalimetall (Cs, Rb, K, Na, Li) oder als Anionen einen der Säurereste (NO_3, ClO_3, ClO_4) enthalten. Ferner die löslichen Combinationen von folgenden Kationen und Anionen:

$NH_4^{\cdot}$, $Ba^{\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Mn^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$, $Fe^{\cdot\cdot}$, $Co^{\cdot\cdot}$, $Ni^{\cdot\cdot}$, $Pb^{\cdot\cdot}$, $H^{\cdot}$, $Hg_2^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$

mit

NO_3', F', Cl', Br', J', SO_4'', S_2O_6'', CrO_4'', Cr_2O_7'', CCl_3COO'.

Schwache Elektrolyte sind die organischen Carbonsäuren, Phenole, Ammoniak, die primär bis tertiär substituirten Aminbasen, sowie die besonderen Neutralsalze

$CdCl_2$, $CdBr_2$, CdJ_2, $HgCl_2$, $Hg(CN)_2$, $Fe(CNS)_3$, FeF_3, $Fe(acet)_3$

und die schwachen organischen Säuren

H_2S, HCN, H_3BO_3, H_3PO_2, H_3PO_3, H_3PO_4, H_2CO_3, H_2SO_3, H_2SeO_3, HNO_2, $HClO$, HJO_3, HJO_4.

Wasser, welches basische und saure Eigenschaften vereinigt, gehört gleichfalls zu den Elektrolyten, und zwar mit H_2S, HCN, H_3BO_3, H_2CO_3 u. s. f. zu den allerschwächsten.

Die obige Zusammenstellung ist keineswegs vollständig; wir werden sehen, dass es noch eine Menge Elektrolyte giebt, die im obigen Schema nicht enthalten sind. Ueberhaupt greift die Einsicht mehr und mehr

[1]) Nach Ostwald, Wissenschaftliche Grundlagen der analytischen Chemie, S. 51 (1901). — [2]) Abegg, Die Theorie der elektrolytischen Dissociation 1903.

Platz, dass alle zusammengesetzten Körper elektrolytisch leiten oder unter gegebenen Umständen (z. B. bei genügend hoher Temperatur) zu leiten vermögen. Sollen doch sogar auch einfache Körper Elektrolyte sein (S. 500). Ferner wandelt sich auch das Charakteristicum „stark", „schwach" nach den Umständen, z. B., ob der Stoff frei ist oder sich in Lösung und in welchem Lösungsmittel befindet. Das obige bezieht sich wesentlich auf Lösung in Wasser. Darauf komme ich noch zurück. Hier gehe ich erst auf Einzelheiten ein.

Die Elektrolyte können fest, flüssig, gasförmig oder gelöst sein. Die Leitung der Gase wird an anderer Stelle behandelt.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist die Leitfähigkeit $\varkappa$ der meisten festen Elektrolyte sehr geringfügig. So beträgt, in $\mathrm{Ohm}^{-1} \times \mathrm{cm}^{-1} \times 10^{-14}$ ausgedrückt, für

	Quarz	Glimmer	Kalkspath	Alaun	Gyps	Schwerspath
$\varkappa$	0,01 bis 2,6	0,05	0,04 bis 0,2	0,2	0,5	0,5

Zum Vergleichen sei bemerkt, dass Quecksilber in gleichem Maasse die Leitungsfähigkeit $\varkappa = 1{,}063 \times 10^{+4}$ hat.

Für Steinsalz, Flussspath, Topas und Bergkrystall senkrecht zur optischen Axe soll $\varkappa$ noch viel geringer sein, kaum 10^{-18} betragen. Dabei wird angegeben, was hervorzuheben ist, dass Bergkrystall parallel zur Axe die Leitfähigkeit 10^{-8} hat, während Kalkspath umgekehrt parallel zur Axe geringere Leitung zeigen soll ($0{,}04 \times 10^{-14}$) als senkrecht zu ihr ($0{,}2 \times 10^{-14}$). Bei Krystallen hängt also die Leitfähigkeit, wie ja zu erwarten, von der Stromrichtung ab. Auffallend hoch ist das Leitvermögen des Cobaltsesquioxyds, Co_2O_3, nämlich 0,01 etwa bei 18° C. Auch Achat leitet nicht übermässig schlecht, mit $\varkappa = 10^{-5}$ etwa.

Glas verschiedener Zusammensetzung ist viel und oft untersucht worden. Ich theile hier eine Tabelle (S. 526) mit, die von Herrn Denizot[1]) stammt, der selbst viele Bestimmungen ausgeführt hat.

Die Leitfähigkeiten gehen also von 3×10^{-8} bis etwa 3×10^{-16}, je nach der Zusammensetzung. Insbesondere scheinen Bleigläser schlecht zu leiten, während ein Zusatz von Baryum (und wohl auch Magnesium) die Leitung verbessert.

Ganz reines Wasser, von dem Herr F. Kohlrausch[2]) meint, dass es bisher (1898) wohl erst einmal hergestellt worden sei, hat bei 18° C. eine Leitfähigkeit von etwa 4×10^{-8}, sie „ist also fast 20 mal kleiner als diejenige des besten mit der Luft in Contact befindlichen Wassers".

Der gleichen Grössenordnung scheint die Leitfähigkeit der meisten anderen Ionisirungsmittel (Lösungsmittel) zu sein, nämlich zwischen 10^{-6} und 10^{-9} zu liegen.

---

[1]) Dissertation, Posen 1897. — [2]) F. Kohlrausch u. Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 115 (1898).

Beobachter	Zusammensetzung der Gläser									Dichte	Temperatur	Specifischer Widerstand	Specifische Leitfähigkeit
	Na_2O	K_2O	PbO	BaO	CaO	ZnO	MgO	Al_2O_3 Mn_2O_3 As_2O_5 B_2O_3 Fe_2O_3	SiO_2			bezogen auf Quecksilber	
Beetz 1874	9,48	3,6	—	—	16,0	—	—	2,77	67,80	2,544	223°	$3{,}64 \cdot 10^{11}$	$0{,}275 \cdot 10^{-11}$
„	8,68	6,53	—	—	12,55	—	—	4,22	68,02	2,540	222,5°	$1{,}04 \cdot 10^{11}$	$0{,}962 \cdot 10^{-11}$
„	—	4,0	67,5	—	—	—	—	—	vorh.	4,701	220°	$1{,}51 \cdot 10^{12}$	$0{,}662 \cdot 10^{-12}$
Th. Gray 1881	6,92	7,92	—	—	8,48	—	0,36	0,70	75,65	2,587	193°	$3{,}27 \cdot 10^{7}$	$0{,}305 \cdot 10^{-7}$
„	—	13,28	31,01	—	0,35	—	0,06	0,67	55,18	3,172	200°	$1{,}28 \cdot 10^{11}$	$0{,}784 \cdot 10^{-11}$
Th. & And. Gray & Dobbie 1884	5,933	7,899	21,423	—	2,622	—	0,288	3,357	58,85	2,829	100°	$9{,}04 \cdot 10^{11}$	$0{,}111 \cdot 10^{-11}$
„	2,157	7,598	40,557	—	0,250	—	0,144	1,750	47,544	3,141	100°	$8{,}93 \cdot 10^{13}$	$0{,}112 \cdot 10^{-13}$
Foussereau 1882	Böhmisches Glas									2,431	50°	$3{,}18 \cdot 10^{11}$	$0{,}315 \cdot 10^{-11}$
„	Gewöhnliches Natron-Kalkglas mit wenig Kalk									2,539	50°	$2{,}54 \cdot 10^{12}$	$0{,}394 \cdot 10^{-12}$
„	Bleiglas									2,933	50°	$3{,}64 \cdot 10^{15}$	$0{,}275 \cdot 10^{-15}$
„	„									—	105°	$1{,}23 \cdot 10^{13}$	$0{,}811 \cdot 10^{-13}$
Warburg & Tegetmeier 1888	Glasplatte									—	224°	$1{,}70 \cdot 10^{11}$	$0{,}588 \cdot 10^{-11}$
Denizot 1897 I.	17,0	—	—	—	—	12,0	—	0,46	70,54	2,58	220°	$1{,}74 \cdot 10^{10}$	$0{,}574 \cdot 10^{-10}$
„ VI.	6,0	16,0	2,9	—	4,5	—	—	2,98	67,62	2,53	220°	$2{,}41 \cdot 10^{13}$	$0{,}416 \cdot 10^{-13}$
„ VII.	5,0	15,0	—	10,0	—	2,0	—	3,28	64,72	2,61	220°	$2{,}47 \cdot 10^{13}$	$0{,}405 \cdot 10^{-13}$
„ XI.	4,5	8,0	36,0	3,0	—	—	—	0,3	48,2	3,30	220°	$3{,}70 \cdot 10^{14}$	$0{,}270 \cdot 10^{-14}$

Wegen des Interesses, das der Gegenstand beanspruchen darf, stelle ich eine Reihe von Zahlen zusammen, die von verschiedenen Autoren ermittelt und zum grossen Theil einer Abhandlung des Herrn Walden[1]) entnommen sind, woselbst sich auch die sehr reiche Literatur verzeichnet findet:

Substanz	Leitfähigkeit $\varkappa \times 10^5$		
	0° C.	18° C.	25° C.
Salpetersäure	1525	—	—
Reine Schwefelsäure	—	800	—
Rauchende Schwefelsäure	—	1900	—
Feste Schwefelsäure	—	2	—
Acetamid	—	—	29 bei 81° C.
Antimonchlorid	—	—	12 „ 80° C.
Formamid	—	—	5
Aethylaceton	—	—	1,6
Ameisensäure	—	—	1,5
Benzonitril	—	—	0,331
Furfurol	—	—	0,26
Aethylrhodanid	—	—	0,26
Acetylbromid	—	—	0,238
Thioessigsäure	—	—	0,200
Methylrhodanid	—	—	0,146
Methylalkohol	—	—	0,145
Acetaldehyd	0,012	—	—
Essigsäureanhydrid	—	—	0,118
Acetylchlorid	—	—	0,0953
Propionaldehyd	—	—	0,0849
Nitromethan	—	—	0,0544
Aethylsenföl	—	—	0,0465
Schwefelsäuredimethylester	—	—	0,0343
Methylsenföl	—	—	0,033
Aceton	—	—	0,0227
Aethylalkohol	0,0149	—	0,0198
Salicylaldehyd	0,0100	—	0,0164
Arsentrichlorid	—	—	0,012
Ammoniak	—	—	0,012 bei — 79°
Schwefeldioxyd	0,009	—	—
Wasser	0,0012	0,0036	0,0054
Chlorwasserstoff	—	—	0,02 bei — 90°?
Bromwasserstoff	—	—	0,005 „ — 80°?
Jodwasserstoff	—	—	0,02 „ — 40°?
Schwefelwasserstoff	—	—	0,01 „ — 70°?
Aethylsulfocyanat	—	0,48	0,48
Methylsulfocyanat	—	0,738	0,738
Amylsulfocyanat	—	1,47	1,47
Aethylsenföl	—	< 0	$< 0,036$
Allylsenföl	—	—	$< 0,0043$

Ein Zusatz von SO_3 zur Schwefelsäure vermehrt erst die Leitfähigkeit dieser Säure bis zu 27×10^{-7}, um sie dann wieder zu verringern. Schwefelsäure und Salpetersäure leiten hiernach bei Weitem am besten.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 103 ff. (1903).

Mit wachsender Temperatur steigt die Leitfähigkeit der reinen Elektrolyte nicht unerheblich, und zwar vielfach rascher als die Temperatur anwächst. Folgende Zusammenstellung enthält die von den Herren F. Kohlrausch und Heydweiller[1]) für reines Wasser bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen und berechneten Leitfähigkeiten. Die berechneten Zahlen sind aus einer Formel

$$10^8 \varkappa = 25{,}3 \,.\, 10^{-\left(\frac{150}{\vartheta}\right)^2} (\vartheta - 230{,}5)$$

abgeleitet, über deren theoretische Begründung später zu sprechen sein wird. Die letzte Spalte der Zusammenstellung giebt die Abweichungen zwischen den unmittelbar erhaltenen und den berechneten Ergebnissen. Diese Abweichungen sind offenbar sehr klein, wenn sie auch systematisch verlaufen:

$\vartheta - 273$	$10^8 \varkappa$		Differenz
° C.	beobachtet	berechnet	
— 2	1,00	0,96	+ 0,04
0	1,15	1,11	+ 0,04
+ 2	1,33	1,29	+ 0,04
4	1,52	1,48	+ 0,04
10	2,23	2,21	+ 0,02
18	3,61	3,61	0,00
26	5,67	5,62	— 0,05
34	8,33	8,43	— 0,1
42	12,1	12,2	— 0,1
50	16,9	17,2	— 0,3

Nach der Formel wäre $\varkappa = 0$ für $\vartheta = 230{,}5$, also bei — 42,5° C. und unendlich gross bei $\vartheta = \infty$. Dazwischen können, wie die Gleichung

$$\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta} = \frac{1\,024\,700}{\vartheta^3} + \frac{1}{\vartheta - 230{,}5}$$

lehrt, weder Maxima noch Minima liegen, denn die Beziehung

$$\vartheta^3 + 1\,024\,700\,\vartheta - 230{,}5 \times 1\,024\,700 = 0$$

ist durch Werthe für ϑ, die grösser sind als 230,5, nicht erfüllbar. Also würde nach der Formel die Leitfähigkeit das Wasser mit wachsender Temperatur stetig nur steigen, und zwar zuerst rascher als diese wächst und dann ihr immer mehr proportional, ein Gang, den wir auch bei anderen Elektrolyten finden werden. Für die Siedetemperatur $\vartheta = 373$ wäre nach der Formel $10^8 \times \varkappa$ schon fast 2500. Die Coëfficienten in der Formel werden sicher Functionen des Druckes sein, unter dem das Wasser steht, und es ist auch nicht anzunehmen, dass

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 317 (1894).

unter allen Drucken die Abhängigkeit von der Temperatur die gleiche sein wird. Denn unter seinem kritischen Druck (197 Atmosphären) geht das Wasser mit steigender Temperatur (bei $\vartheta = 637$) stetig in den Gaszustand über, Gase aber leiten die Elektricität ausserordentlich wenig, es kann also die Leitfähigkeit des Wassers nicht mit wachsender Temperatur ständig ansteigen. Von diesen Verhältnissen wird später mehr zu sagen sein.

Für flüssiges Ammoniak hat Herr Frenzel[1]) Untersuchungen im Temperaturintervall — 79,3° bis — 39,5° C. ausgeführt. Eine der Reihen zusammengehöriger Zahlen lautet:

τ° C. . . .	−79,3	−69,3	−62,3	−58,3	−53,8	−48,5	−43,0	−39,5
$10^{+7}\varkappa$ . .	1,33	1,61	1,86	2,00	2,15	2,35	2,57	2,70
$\frac{1}{\varkappa_{-60}}\left(\frac{d\varkappa}{d\tau}\right)_{-60}$	0,14	0,018	0,017	0,017	0,019	0,020	0,019	

woraus sich im Durchschnitt $\frac{1}{\varkappa_{-60}}\left(\frac{d\varkappa}{d\tau}\right)_{-60} = 0{,}018$ ergiebt. Aus anderen Reihen folgte 0,023 bezw. 0,019, das Mittel giebt 0,019, also

$$\varkappa = \varkappa_{-60}(1 + 0{,}019\,\tau).$$

Die Herren Kohlrausch und Heydweiller heben noch hervor, dass im Gange der Leitfähigkeit des Wassers weder bei 0° C. noch bei 4° C. irgend eine Besonderheit auftritt, dieser Gang führt also stetig durch den Schmelzpunkt und durch den Zustand grösster Dichte des Wassers hindurch. Der geringe Einfluss des Ueberganges aus dem starren in den flüssigen Zustand und umgekehrt aus dem flüssigen in den starren auf die Leitfähigkeit findet sich auch bei anderen Elektrolyten.

Für diese mögen folgende Zahlen als Beispiel für den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur dienen[2]):

Temperatur	Leitfähigkeit					
° C.	Ag Cl	Ag Br	Ag J	$Zn Cl_2$	$Zn Br_2$	$Cd J_2$
100	—	—	0,000 016	—	—	—
150	—	0,000 07	0,28	—	—	—
200	0,000 06	0,000 44	1,23	—	—	—
250	0,000 37	0,002 6	1,47	0,000 026	—	—
300	0,001 6	0,012	1,60	0,001 86*	—	0,0055
350	0,007 9	0,050	1,72	0,008 8	0,021	0,0185
400	0,035	0,33	1,85	0,026 0	0,043*	0,244*
420	—	1,0*	—	—	—	—
450	0,12	2,2	2,00	0,057 0	0,090	0,390
500	1,72*	2,8	—	0,104	—	—
550	4,00	3,0	2,04*	0,180	—	—
600	4,15	3,1	2,13	0,279	—	—
650	4,40	—	2,22	0,354	—	—
700	—	—	2,38	0,460	—	—

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 487 (1899). — [2]) Entnommen aus Winkelmann's Handb. d. Physik 4 [2], 449 ff. (1905).

Die Zahlen bestätigen die betreffende Angabe, die mit einem Sternchen bezeichneten geben die Leitfähigkeit beim Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen, geschmolzenen. In vielen Fällen geschieht dieser Uebergang anscheinend stetig, so bei AgJ, CdJ_2, CuCl, $CdBr_2$, $ZnBr_2$ u. a. Doch ist in einigen Fällen auch ein plötzlicher Uebergang wohl angezeigt, wie bei AgCl. Und namentlich fällt auf, dass unmittelbar nach dem Uebergang aus dem festen Zustande in den flüssigen vielfach die Leitfähigkeit besonders rasch ansteigt, um nachher vielleicht einen gemässigteren Gang einzuschlagen. Das lehren einige der obigen Reihen, sodann noch folgende Angaben für CuCl:

Temp.	140	160	180	200	220	240	260	280	300° C.
$\varkappa$ . .	0,0009	0,0016	0,0030	0,0071	0,015	0,025	0,040	0,070	0,14

Temp.	320	340	360	380	400	420	440	460	470	480	490° C.
$\varkappa$ . .	0,17	0,18	0,19	1,19	0,20	0,20	0,20*	0,21	0,27	0,32	0,37

die freilich, wie auch die Zahlen für $ZnCl_2$, auf ein später eintretendes langsameres Ansteigen der Leitfähigheit mit der Temperatur nicht hindeuten. Bei AgJ ist der Gang der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur besonders regelmässig.

Trägt man die Temperaturen als Abscissen die Leitfähigkeiten als Ordinaten auf, deren Enden man verbindet, so steigt die Curve bis 200° C. sehr rasch an, um dann nur allmählich, bald — etwa von 250° ab — fast proportional der Temperatur in die Höhe zu gehen. Aehnlich übrigens verläuft die Curve für $ZnCl_2$ und noch für andere Substanzen, was also dem Verhalten bei Wasser entspricht, während sie für CuCl erst rasch ansteigt, dann sich lange auf fast gleicher Höhe hält und zuletzt sich wieder schnell erhebt. Da Gase bei gewöhnlichen Drucken so gut wie gar nicht leiten, die flüssigen Stoffe sich aber mit wachsender Temperatur dem Gaszustande mehr und mehr nähern, kann man wohl — wie bei Wasser schon hervorgehoben — mit Recht vermuthen, dass die Leitfähigkeit der Elektrolyte nicht unausgesetzt mit wachsender Temperatur auch ansteigt, sondern dass sie ein Maximum erreicht, um dann wieder zu sinken. Für reine Elektrolyte sind mir entsprechende bestimmte Beobachtungen nicht bekannt, doch scheinen die Reihen für AgCl und AgBr einen solchen Gang anzudeuten, der sich auch in den Ermittelungen für $SnCl_2$ verräth. Wir werden später sehen, dass für Elektrolyte in Lösung dieser Gang erwiesen ist.

Für Glas hat Herr Denizot[1]) an neun Sorten verschiedener Zusammensetzung Untersuchungen im Temperaturintervall von 220 bis 250° C. angestellt. Selbst in diesem, nicht eben umfangreichen Gebiete zeigt sich, wie rasch die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur anwächst, bei 245° ist der absolute Anstieg für 1° C. durchschnittlich schon

[1]) Dissertation. Posen 1897.

zwei- bis dreimal, in einzelnen Fällen sogar bis siebenmal grösser als bei 225° C. Für die schon namhaft gemachten Gläser I, VI, VII, XI beträgt er

	225°	235°	245°	
Glas I	307	399	720	$\times 10^{-14}$
„ VI	315	639	1020	$\times 10^{-16}$
„ VII	319	456	880	$\times 10^{-17}$
„ XI	202	331	557	$\times 10^{-18}$

Bei dem noch besonders hervorgehobenen Glase IX, welches sich übrigens vom Glase XI wesentlich nur durch einen Gehalt von 3,0 Proc. BaO und einen um 12 Proc. geringeren Gehalt an PbO unterschied, waren die entsprechenden Zahlen

$$110 \quad 273 \quad 797 \times 10^{-17}.$$

Im Ganzen ist über die Leitfähigkeit der reinen Elektrolyte, wegen der grossen Schwierigkeit der Untersuchungen nicht viel bekannt, namentlich hat man allgemeinere Beziehungen zur Temperatur und chemischen Constitution noch nicht ermitteln können. In ersterer Hinsicht glaubt Herr Reynolds[1]) für Gemenge von (9 Molekeln) ZnO_2 mit (1 Mol.) Oxyden von Li, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Se, Y, Ni, U u. s. f. als Formel empfehlen zu können:

$$1000\,\varkappa = a^{\frac{\vartheta - b - 273}{100}},$$

woselbst a und b für jedes Gemenge charakteristische Constanten sind. Er findet

für Beimengungen von	BaO	SrO	Al_2O_3	CaO	La_2O_3	SiO_2
a	1,34	1,55	1,43	1,97	1,79	1,95
b	850	820	850	660	670	700

Die Constanten stimmen für die drei ersten Stoffe und ebenso, nahezu, für die drei letzten überein, was aber mit Bezug auf die Rolle der Stoffe als Gemengtheil zu einem anderen Stoffe zu deuten ist. Wenn übrigens ein solches Temperaturgesetz für Gemenge besteht, so sollte es auch für reine Stoffe Geltung haben. Aber es lässt sich übersehen, dass es für diese nur vereinzelte Anwendung finden könnte.

Ausserordentlich reichhaltig ist das Material hinsichtlich der Leitfähigkeit gelöster Stoffe. Dabei sind die Ergebnisse nach den Mitteln zu ordnen, innerhalb deren die Lösung erfolgt ist. Eine Zusammenstellung für wässerige Lösungen findet der Leser in dem Werke von F. Kohlrausch und Holborn: „Das Leitvermögen der Elektrolyte

[1]) Dissertation. Göttingen 1902.

insbesondere der Lösungen", auf das zu verweisen ist. Hier kann es sich nur um Einzelheiten handeln.

Im Allgemeinen nimmt die Leitfähigkeit mit wachsender Concentration erst zu, dann wieder ab. Wenn das letztere bei vielen Elektrolyten noch nicht nachgewiesen ist, so liegt das daran, dass die Lösungen nicht zu genügend hoher Concentration haben gebracht werden können. Ein Gang wie der vorbezeichnete ist auch zu erwarten, weil die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Lösung durchschnittlich viel bedeutender ist als die dieser Elektrolyte im freien Zustande. In gewissen Fällen geht die Curve der Leitfähigkeit als Function der Concentration mehrmals auf und nieder. So hat sie für Lösungen von Schwefelsäure in Wasser zwei Maxima und zwei Minima. Ich führe je zwei typische Beispiele für diese beiden Fälle bei wässerigen Lösungen von Säuren, Basen und Salzen, alles bei 18° C. und nach den Bestimmungen von F. Kohlrausch an, wobei ich einiges hinzufüge, dessen ich später noch bedarf.

1. Wässerige Lösungen von Säuren.

Gewichtsprocente in 100 Thln. Lösung	Essigsäure, $C_2H_4O_2$				Schwefelsäure, H_2SO_4			
	Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$	Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$
0,3	0,050	3,18	6,36	—	—	—	—	—
1	0,167	5,84	3,50	—	—	—	—	—
5	0,838	12,25	1,464	0,0163	1,053	2085	198,0	0,0121
10	1,688	15,26	0,904	0,0169	2,176	3915	179,9	0,0128
15	2,547	16,19	0,636	0,0174	3,376	5432	160,9	0,0136
20	3,417	16,05	0,470	0,0179	4,655	6527	140,2	0,0145
25	4,300	15,20	0,3535	0,0182	6,019	7171	119,2	0,0154
30	5,194	14,01	0,2698	0,0186	7,468	7388	98,9	0,0162
35	6,089	12,51	0,2055	0,0191	9,011	7243	80,4	0,0170
40	6,994	10,81	0,1546	0,0196	10,649	6800	63,8	0,0178
45	7,908	9,06	0,1146	0,0194	12,396	6164	49,7	0,0186
50	8,829	7,40	0,0838	0,0194	14,258	5405	37,9	0,0193
55	9,739	5,89	0,0619	0,0200	16,248	4576	28,16	0,0201
60	10,66	4,56	0,0428	0,0206	18,375	3726	20,27	0,0213
65	11,56	3,38	0,0292	0,0209	20,177	2905	14,40	0,0230
70	12,46	2,35	0,0189	0,0210	23,047	2157	9,36	0,0256
75	13,36	1,46	0,0109	0,0210	25,592	1522	5,95	0,0291
80	14,25	0,81	0,0057	0,0210	28,25	1105	3,91	0,0349
85	—	—	—	—	30,90	980	3,172	0,0365
90	—	—	—	—	33,34	1075	3,224	0,0320
92	—	—	—	—	34,26	1102	3,220	0,0295
93	—	—	—	—	34,71	1096	3,160	0,0285
94	—	—	—	—	35,15	1071	3,049	0,0280
95	—	—	—	—	35,58	1025	2,881	0,0279
96	—	—	—	—	35,99	944	2,624	0,0280
97	—	—	—	—	36,38	800	2,199	0,0286
99,5	17,41	0,0004	0,000023	—	37,20	85	0,228	0,0400

2. Wässerige Lösungen von Basen.

Gewichtsprozente in 100 Thln. Lösung	Natronlauge, NaOH: Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)_{18}$	Ammoniak, NH_3: Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)_{18}$
0,1	—	—	—	—	0,059	2,51	4,25	0,0246
0,4	—	—	—	—	0,234	4,92	2,103	—
0,8	—	—	—	—	0,467	6,57	1,408	0,0231
1,6	—	—	—	—	0,933	8,67	0,929	0,0238
2,5	0,641	1087	169,6	0,0194	—	—	—	—
4,0	—	—	—	—	2,307	10,95	0,475	0,0250
5,0	1,319	1969	149,3	0,0201	—	—	—	—
8,0	—	—	—	—	4,55	10,38	0,228	0,0262
10	2,779	3124	112,4	0,0217	—	—	—	—
15	4,381	3463	79,0	0,0249	—	—	—	—
16,2	—	—	—	—	8,87	6,32	0,0713	0,0301
20	6,122	3270	53,4	0,0299	—	—	—	—
25	8,002	2717	34,0	0,0368	—	—	—	—
30	10,015	2022	20,18	0,0450	—	—	—	—
30,5	—	—	—	—	16,01	1,93	0,0121	—
35	12,150	1507	12,40	0,0551	—	—	—	—
40	14,400	1164	8,08	0,0648	—	—	—	—
42	15,323	1065	6,95	0,0691	—	—	—	—

3. Wässerige Lösungen von Salzen.

Gewichtsprozente in 100 Thln. Lösung	Silbernitrat, $AgNO_3$: Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)_{18}$	Cadmiumsulfat, $CdSO_4$: Grammäquivalent in 1 ccm $\eta \times 10^3$	$\varkappa_{18} \times 10^4$	$\frac{\varkappa_{18}}{\eta} = \lambda_{18}$	$\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{dx}{d\vartheta}\right)_{18}$
1	—	—	—	—	0,097	42	42,9	0,0210
5	0,307	256	83,4	0,0218	0,504	146	29,0	0,0206
10	0,641	476	74,3	0,0217	1,060	247	23,3	0,0206
15	1,006	683	67,9	0,0215	1,674	325	19,42	0,0208
20	1,407	872	62,0	0,0212	2,354	388	16,48	0,0214
25	1,847	1058	57,3	0,0210	3,112	430	13,82	0,0223
30	2,332	1239	53,1	0,0209	3,958	436	11,02	0,0236
35	2,872	1406	49,0	0,0207	4,902	424	8,65	0,0251
36	—	—	—	0,0205	5,102	421	8,25	0,0255
40	3,477	1565	45,0	—	—	—	—	—
45	4,158	1716	41,3	0,0204	—	—	—	—
50	4,926	1856	37,7	0,0205	—	—	—	—
55	5,791	1984	34,3	0,0206	—	—	—	—
60	6,764	2101	31,1	0,0209	—	—	—	—

Diese Beispiele stellen alle in wässerigen Lösungen vorkommenden Verhältnisse dar. Gleiche Verhältnisse sind für Lösungen in anderen Lösungsmitteln maassgebend.

So steigt nach Herrn Plotnikow[1]) in Brom als Lösungsmittel die Leitfähigkeit des Antimontribromids, $SbBr_3$, selbst bis zu einem Gehalt von 48 Proc. ständig an, und zwar nach einem nicht zu übersehenden Gesetz, die des Phosphorpentabromids, PBr_5, steigt erst an (bis zum Gehalt von 32 Proc.) und nimmt dann ab. Die erstere Substanz verhält sich also im Brom wie Silbernitrat in Wasser, die letztere wie Cadmiumnitrat, Essigsäure, die Basen und viele andere Stoffe in Wasser sich verhalten.

Herr Hartwig[2]) fand, dass die Leitfähigkeit der Ameisensäure, die in Wasser mit wachsender Concentration erst steigt und dann fällt, in Methylalkohol und Aethylalkohol bis zur äussersten Concentration stetig anwächst. Dagegen verhalten sich Buttersäure und Essigsäure in diesen Alkoholen wie in Wasser, ihre Leitfähigkeit steigt erst, um dann abzunehmen.

Noch für viele andere Lösungsmittel sind entsprechende Versuche vorhanden, doch nicht für höhere Concentrationen. Von ihnen wird später die Rede sein. Ein allgemeines Gesetz zur Darstellung der Leitfähigkeit als Function des Gehalts am Elektrolyt kennt man nicht; es sind Interpolationsformeln aufgestellt, die jedoch immer nur für beschränkte Intervalle Geltung haben. Herr F. Kohlrausch[3]) benutzt für verdünnte Lösungen Gleichungen von der Form

$$\varkappa = \varkappa' P - \varkappa'' P^2,$$

woselbst P den Gehalt an Elektrolyt in Gewichtsprocenten bedeutet und $\varkappa'$ und $\varkappa''$ positive Constanten sind. Von den untersuchten 51 Lösungen in Wasser zeigt Kupfervitriol den kleinsten Werth von $\varkappa'$ (0,000 041), Salzsäure den grössten (0,000 887), $\varkappa''$ ist am kleinsten für Chlorkalium (0,000 04), am grössten für Aetzlithion (0,003 27), demnächst für Salzsäure (0,002 97). Jodammonium und Jodkalium zeigen ein negatives, jedoch sehr kleines (immer 0,000 03 bezw. 0,000 01) $\varkappa''$.

Viel gleichmässiger als die Leitfähigkeit selbst verhält sich die in den Tabellen mit λ bezeichnete sogenannte Aequivalentleitfähigkeit. Es ist die Leitfähigkeit bezogen auf 1 Grammmolekel in der Volumeneinheit und die Grammmolekel auf die Elektrovalenz 1 berechnet. Hiervon unterscheidet man die Moleculartleitfähigkeit, wenn die Berechnung auf die Elektrovalenz 1 entfällt, sie soll durch μ dargestellt werden. Bei elektrisch einwerthigen Ionen fallen diese beiden Leitfähigkeiten zusammen. Da Elektrolyte elektrisch neutral sind, sollte für sie eine Umrechnung auf die Valenz 1 überhaupt entfallen, es wird

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 228 ff. (1904). — [2]) Wied. Ann. 33, 58 (1888). — [3]) Ibid. 6, 46 (1879) u. a. a. O.

jedoch auch hier eine solche Umrechnung vorgenommen, sobald die Ionen, mit denen das Elektrolyt leitet, von 1 verschiedene Valenzen besitzen. Demnach werden auch für nicht zersetzte Elektrolyte die Moleculargewichte durch 2, 3, 4 u. s. f. dividirt, sobald nach der Zersetzung ihre Ionen die Valenzen 2, 3, 4 u. s. f. haben. Also schreibt man beispielsweise Aequivalentleitfähigkeiten für $^1/_2 K_2SO_4''$, $^1/_3 K_3Cr(CN)_6$, $^1/_4 K_4Fe(CN)_6$ u. s. f., weil die Ionen sind K_2'', SO_4''; K_3''', $Cr(CN)_6'''$; K_4'''', $Fe(CN)_6''''$ u. s. f. Bei den Molecularfähigkeiten würde die Division mit 2, 3, 4, ... entfallen.

Von den in den drei Tabellen angeführten Beispielen beziehen sich also die Aequivalentleitfähigkeiten auf $C_2H_4O_2$ (Ionen: H', $C_2H_3O_2'$), $^1/_2 H_2SO_4$ (Ionen: H_2'', SO_4''), $NaHO$ (Ionen: Na', HO'), H_3N (Ionen: H', H_2N'), $AgNO_3$ (Ionen: Ag', NO_3'), $^1/_2 CdSO_4$ (Ionen: Cd'', SO_4''). Die Molecularleitfähigkeiten wären für H_2SO_4 und $CdSO_4$, also doppelt so gross, wie in den Tabellen angegeben. Da übrigens zur Ableitung der Aequivalentleitfähigkeiten die Kenntnis der Ionen des Elektrolyts erforderlich ist, deren Erlangung immer mit einigen Schwierigkeiten verbunden ist, wird vielfach auch die Molecularleitfähigkeit μ angegeben.

Unter Umständen werden die Leitfähigkeiten nicht auf Concentrationen η bezogen, sondern auf Verdünnungen, die wir mit φ bezeichnen. Es ist

1) $$\varphi = \frac{1}{\eta}, \quad \lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \varphi \varkappa.$$

Bedeutet P die Zahl Gramme vom Elektrolyt in 100 g Lösung, s das specifische Gewicht der Lösung, m das chemische Moleculargewicht des Elektrolyts, ε die Zahl Elektrovalenzen jedes der Ionen, so wäre

2) $$\begin{cases} \eta = \dfrac{P}{100} \dfrac{s}{\dfrac{m}{\varepsilon}} = \dfrac{P}{100} \dfrac{s\varepsilon}{m}, \\ \lambda = \dfrac{100}{Ps} \dfrac{m\varkappa}{\varepsilon}, \\ \mu = \dfrac{100}{Ps} m\varkappa. \end{cases}$$

Mit den gewöhnlichen Molekelnconcentrationen c steht η in der Verbindung

3) $$c = \frac{\eta}{\overline{m}} \frac{}{\varepsilon s} = \frac{\eta v}{\overline{m} \varepsilon}, \quad \eta = \frac{1}{\overline{m}} cs\varepsilon = \frac{1}{\overline{m}} \frac{c}{v} \varepsilon,$$

woselbst noch v das specifische Volumen, $\overline{m}$ das Moleculargewicht der Lösung bedeutet.

Dieses war vorauszusenden.

Die in den Tabellen enthaltenen Beispiele, die noch durch eine grosse Zahl anderer vermehrt werden könnten, zeigen nun, dass die

Aequivalentleitfähigkeiten fast in allen wässerigen Lösungen, ebenso wie die molecularen mit wachsender Concentration ständig abnehmen, mit wachsender Verdünnung ständig zunehmen, wobei sie für wachsende Verdünnung einem für jedes Elektrolyt charakteristischen Grenzwerth zustreben, den wir mit λ_∞ bezeichnen, für unendliche, sehr grosse Verdünnung. In den bisher gegebenen Beispielen geht die Verdünnung nach oben, höchstens bis 1 Grammäquivalent auf 20 Liter; es kommen aber namentlich theoretisch viel verdünntere Lösungen in Frage. Ich führe deshalb an, dass die obige Regel bis zu solchen Verdünnungen von 1 Grammmolekel auf 10000 Liter, $\varphi = 10^7$, gilt.

Für wässerige Lösungen scheint eine, jedoch nur sehr wenig in die Augen fallende Ausnahme von dieser Regel bei Schwefelsäure in den hohen Concentrationen von 87 bis 92 Proc. H_2SO_4 vorhanden zu sein. Sodann unter den vielen hunderten untersuchten unorganischen und organischen Elektrolyten vielleicht bei noch 6 bis 10 anderen Stoffen zu bilden, so bei Na_5JO_6, Na_3AsO_4, Na_2AsO_3, $Na_2S_2O_5$, H_2CrO_4, wohl auch bei $MnSO_4$ und HBr und einigen anderen, woselbst die Aequivalentleitfähigkeit bei stärkeren Verdünnungen als etwa $10^{-3}\varphi$ = 500 Liter wieder abnimmt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Vanadate. Herr Düllberg[1]) findet für Lösungen des Natriummetavanadats, $Na_3V_3O_9$, in Wasser (Temperatur?):

$10^{-3}\varphi$ . .	10	20	40	80	160	320	640	1280	2560
λ	83,5	91,4	98,2	103,7	107,1	105,6	101,5	98,7	99,7

also erst der Regel entsprechend zunehmende Leitfähigkeit, dann abnehmende. Er erklärt dieses Verhalten damit, dass das Vanadat durch den Einfluss des Wassers zum Theil eine Umwandlung erfährt nach der Formel

$$Na_3V_3O_9 + H_2O = Na_3H_2VO_5 + V_2O_5,$$

und dass diese Umwandlung um so intensiver ist, je grösser die Verdünnung. Wenn dann V_2O_5 überhaupt nicht leitet und die Ionen der leitenden Theile sind $(Na_3)'''$. $(V_3O_9)'''$ bezw. $(Na_3)'''$, $(H_2VO_5)'''$, wobei das letztgenannte Anion schlechter leitet als das erstgenannte, so muss mit wachsender Verdünnung, also auch Umwandlung, die Leitfähigkeit immer weniger wachsen und zuletzt fallen. Umwandlungen wie die vorstehend angegebenen werden der „Hydrolyse" zugeschrieben. Es zerfällt das Salz unter Einbeziehung des Lösungsmittels in einen sauren und einen basischen Bestandtheil, z. B. auch nach der Formel

$$Na_3VO_4 + H_2O = Na_2HV_4 + NaHO.$$

wobei wieder Elektrolyte entstehen können oder auch Nichtelektrolyte. Durch solche Hydrolyse werden wahrscheinlich die meisten der abweichenden Fälle zu erklären sein. Dagegen soll die Hydratisirung der Elektrolyte oder ihrer Ionen auf den Gang der Leitfähigkeit keinen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 162 (1903).

Einfluss haben, wie selbst die eifrigsten Verfechter einer solchen Hydratisirung, die Herren Jones und Getman [1]), besonders hervorheben.

Von Elektrolyten in anderen Lösungsmitteln als Wasser erwähne ich zunächst die von Herrn Walden [2]) untersuchten in Schwefeldioxyd, Arsentrichlorid, Sulfurylchlorid, Phosphoroxychlorid, Acetonitril. Bei ihnen bestätigte sich die Regel, wonach die Aequivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung zunimmt durchaus. Unter 80 Elektrolyten wichen zwei von dieser Regel ab und dazu nicht einmal in einwandfreier Weise. Ich führe nur einige Zahlen an, und zwar für $1{,}069^{-1}\,\lambda$ bei 0° C., deren ich mich später noch zu bedienen haben werde.

Schwefeldioxyd, SO_2, als Lösungsmittel.

$10^{-3}\,\varphi$	8	16	32	64	128	256	512	1024	2048
KJ	35,6	37,0	41,3	48,3	57,7	70,4	86,7	105,5	126,0
$N(CH_3)H_2Cl$ . . .	7,4	8,1	9,5	12,1	15,9	21,2	28,5	38,1	52,1
$N(CH_3)_2H_2Cl$. . .	9,1	9,7	11,0	13,3	16,1	21,5	25,0	37,0	44,2
$N(CH_3)_3HCl$ . . .	10,2	10,6	11,8	14,4	18,3	24,3	31,8	42,1	52,7
$N(CH_3)_4Cl$	78,6	81,2	84,3	92,0	103,5	120,0	135,7	151,2	167,1
$N(CH_3)_4Br$. . . .	79,9	80,4	83,4	94,5	105,9	115,1	133,9	148,6	163,1
$N(CH_3)_4J$	83,1	85,7	90,6	97,9	111,5	125,5	147,4	157,3	—

Die Elektrolyte in den weiteren Lösungsmitteln werden bald aus anderem Anlass Erwähnung finden.

Herrn Völlmer's [3]) Versuche haben ergeben, dass für Lösungen in Aethylalkohol und Methylalkohol die gleiche Regel gilt, und zwar für Chloride, Jodide, Nitrate und Acetate. Er fand bei 18°:

Aethylalkohol als Lösungsmittel						Methylalkohol als Lösungsmittel					
NaJ		$AgNO_3$		$KC_2H_3O_2$		KJ		LiCl		$NaC_2H_3O_2$	
$10^4\,\eta_i$	λ_{18}	$10^4\,\eta_i$	λ_{18}	$10^4\,\eta_i$	λ_{18}	$10^4\,\eta_i$	λ_{18}	$10^4\,\eta_i$	λ_{18}	$10^4\,\eta$	λ_{18}
1152	17,9	—	—	878	8,3	177	70,6	852	40,1	393,3	42,1
364,2	21,0	250	13,6	88,8	17,2	17,6	82,8	85,2	57,5	39,3	57,6
35,65	30,5	25,0	24,6	8,92	27,0	5,56	85,5	26,9	62,1	12,44	61,5
3,56	35,9	2,5	32,8	2,84	29,2	1,76	86,8	8,52	65,2	3,93	63,5
1,13	37,1	0,77	34,4	0,90	30,3	0,56	87,5	2,69	67,7	1,24	64,7
0,36	37,6	0,24	35,0	0,28	30,8	—	—	0,85	68,7	—	—
—	—	0,08	35,3	—	—	—	—	—	—	—	—

und ähnlich für mehrere andere Salze.

Doch soll nach Herrn Hertwig [4]) Ameisensäure in Methylalkohol und Aethylalkohol bei 38 bezw. 10 Gew.-Proc. ein Minimum, bei 80

[1]) Vergl. insbesondere Zeitschr. f. physik. Chem. **49**, 384 (1904). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 145 (1902); Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 385 (1903). — [3]) Wiedem. Ann. **52**, 328 (1894). — [4]) Ibid. **42**, 839 (1891).

bezw. 64 Gew.-Proc. ein Maximum der Aequivalentleitfähigkeit besitzen. So ist für Ameisensäure in Aethylalkohol

Gew.-Proc. Säure	1,91	5,05	9,52	15,20	18,24	22,09	27,72	63,92	100
λ_{18}	2,05	1,05	0,95	1,06	1,31	1,63	1,92	3,38	2,44
$10^3\alpha$	20,0	21,0	20,8	20,2	20,1	17,1	15,3	18,2	

Deutlich zeigen die Werthe von λ den hervorgehobenen Gang. Vielleicht tritt hier Esterbildung nach der Formel

$$CH_2O_2 + C_2H_6O = C_3H_6O_2 + H_2O$$

auf. Herr Ernst Cohen [1]) bestätigt die Ergebnisse des Herrn Völlmer und fügt noch hinzu, dass für das Verhalten von Elektrolyten in Gemischen von Alkohol und Wasser nicht bloss die Concentration maassgebend ist, sondern auch das Verhältniss, in dem die beiden Lösungsmittel zu einander stehen. Im Allgemeinen nimmt danach das moleculare Leitvermögen, z. B. von KJ, mit wachsendem Alkoholgehalt ab, von $10^{-3}\varphi = 512$ jedoch findet Abnahme nur bis zu einem Alkoholgehalt von etwa 80 Vol.-Proc. statt, darauf tritt Zunahme ein (Zahlen sind unten mitgetheilt).

Auf die entsprechenden Untersuchungen der Herren Krapiwin und Zelinski [2]) für Lösungen in Methylalkohol von KBr, KJ, NH_4Br, NH_4J, HJO_3, CdJ_2, $(CH_3)_4NBr$, $(CH_3)_4NJ$, $(C_2H_5)_4NJ$, $C_{10}H_{12}NH$, C_2H_5HCl, $C_2H_5HNO_3$, $C_2H_4(NH_2HCl)_2$, NH_2OHHCl, $(CH_3)SJ$ und eine Zahl anderer Stoffe, zu denen auch Oxalsäure gehört, weise ich nur hin. In keinem Falle lässt sich mit Sicherheit eine Abweichung von der oft erwähnten Regel behaupten. Bemerkenswerth ist, dass die Leitfähigkeit in Wasser zu der in einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und Methylalkohol für die Elektrolyte KJ, KBr, NH_4J, NH_4B durch die ganze Scala der Verdünnung sich wie 2 zu 1 verhält.

Herr Cohen hat an der schon genannten Stelle allgemeiner erwiesen, dass ein ähnliches Gesetz für alle Mischungsverhältnisse zwischen Wasser und Alkohol besteht. Setzt man die Leitfähigkeit in Wasser eines Salzes gleich λ_w, die in einer Mischung von Wasser und Aethylalkohol gleich λ_a, so findet er

Elektrolyt	Volumenprocente Alkohol				
	10	20	30	40	50
	λ_w/λ_a				
KJ (18° C.)	—	0,57	—	0,37	—
KJ (25° C.)	0,73	0,57	0,47	0,40	0,35
KCl (25° C.)	0,73	0,57	0,47	0,40	0,35
NaCl (25° C.)	0,75	0,59	0,49	0,41	0,37
HCl	0,75	0,60	0,48	0,40	0,32
$NaC_2H_3O_2$ (18° C.) . . .	—	—	—	—	0,36

Die Zahlen in jeder Spalte sind einander fast gleich.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**, 1 (1898), woselbst auch einige Literatur. — [2]) Ibid. **21**, 35 (1896).

Nun Aceton als Lösungsmittel. Herr Carrara[1]) theilt folgende Ergebnisse mit, die für 18° C. gelten:

$10^{-3}\varphi$	LiCl	KJ	NaJ	NH_4J
	λ_{18}			
32	6,1	—	—	—
64	8,8	—	—	—
128	12,1	115,5	—	67,3
256	17,1	130,5	126,3	85,5
512	23,2	141,1	133,5	104,1
1024	33,4	149,6	139,9	120,8
2048	—	153,6	—	136,0
4096	—	153,1	—	—

Nach Herrn v. Laszczynsky[2]) soll gleichfalls in Aceton sein:

NaSCN		$\frac{1}{2}HgCl_2$		$AgNO_3$	
$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}
6,25	26,8	2,3	0,08	143,9	13,3
12,5	34,5	4,5	0,15	287,8	14,7
25,0	44,6	9,0	0,28	575,6	16,5
50,0	55,2	18,0	0,48		
100	69,0	36,2	0,73		
200	84,4				
810	117,5				
1620	132,9				
3240	155,1				
6480	178,9				

Wiederum ist festzustellen, dass die Aequivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung zunimmt, wenn auch bei der Lösung von KJ über Verdünnungen von 2000 bis 3000 Abnahme einzutreten scheint.

Die letztangeführten Versuche sind noch insofern bemerkenswerth, als sie selbst für sehr hohe Verdünnungen noch ein sehr bedeutendes Ansteigen der molecularen Leitfähigkeit feststellen, so dass es zweifelhaft scheinen könnte, ob diese Leitfähigkeit überhaupt einem Endwerth für unendliche Verdünnung zustrebt. Es haben deshalb die Herren Dutoit und Levier[3]) die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Aceton einer erneuten Untersuchung unterzogen. Da ich von ihren Ergebnissen noch Gebrauch zu machen haben werde, führe ich sie hier an. λ ist in Kohlrausch'schen Einheiten bestimmt und bei der Temperatur 18° C.:

[1]) Gazzetta chimica italiana 37, 207 (1897). — [2]) Zeitschr. f. Elektrotechn. u. Elektrochem. 1895, S. 55. — [3]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 91, Referat aus Journ. chim. phys. 3, 435.

$10^{-3}\varphi$	LiBr	NaBr	LiJ	NaJ	KBr	KJ	NH_4Br	NH_4J	NaSCN	KSCN	NH_4SCN
250	47	73	—	—	—	—	—	—	91,5	113,4	66
500	65	88	113	121	—	127,3	49,2	95,4	107	126,7	83
1 000	82	104,9	125,6	130,6	—	136,8	61	110,5	122	139	102
2 000	99,5	120,2	135,8	139,8	126,5	143,1	77,5	126,5	135,5	148,5	122
5 000	120,5	136,5	149,4	148,8	139	150,7	100,3	142	151	158,5	144
10 000	133,5	145	150,1	152,4	147	155	118,6	150	—	163,5	157
20 000	142	150,9	154	155	152,5	157	135,7	155,1	—	167,5	166
50 000	150,5	157,2	157	155,5	155,5	157,5	153	157	—	170	170
100 000	154	158	157	155,5	—	157,5	157	157,5	—	170	171
∞	155	158	157	155,5	155,5	157,5	157,5	157,5	(169)	170	171

Alle Lösungen folgen der hervorgehobenen Regel, die Leitfähigkeiten streben auch mit wachsender Verdünnung einem Endwerthe zu. Doch ist nicht zu verkennen, dass sie selbst in hohen Verdünnungen noch recht veränderlich sind. Uebrigens stimmen die Ergebnisse gar nicht schlecht mit denen der vorher genannten Beobachter überein. wie die Vergleichung der Reihen für NaSCN lehrt.

In Brom macht Antimontribromid nach Herrn Plotnikow[1]) eine Ausnahme von jener Regel, von $10^{-3}\varphi = 250$ bis $10^{-3}\varphi = 1000$ nahm die moleculare Leitfähigkeit ständig ab, bei $10^{-3}\varphi = 250$ betrug sie $24{,}5 \times 10^{-3}$, bei $10^{-3}\varphi = 1000$ nur noch 2×10^{-3}. Sehr eigenartig verhielt sich Phosphorpentachlorid in dem gleichen Lösungsmittel. Es war für

$10^{-3}\varphi =$	419	459	491	625	680	874	933	1005	1030
$\mu =$	23	27	28	32	34	32	31	29	26

$10^{-3}\varphi =$	2460	2620	2930	3370	4340
$\mu =$	29×10^{-4}	31×10^{-4}	32×10^{-4}	34×10^{-4}	38×10^{-4}

also folgen die Zahlen jener Regel bis etwa $10^{-3}\varphi = 680$, dann fällt μ statt zu steigen erst langsam, bei $10^{-3}\varphi = 2460$ aber ganz plötzlich auf den zehntausendsten Theil seines unmittelbar vorhergegangenen Werthes, um hierauf allmählich der Regel entsprechend wieder anzusteigen. Der plötzliche Fall lässt selbstverständlich auf irgend welche moleculare Vorgänge bei der betreffenden Verdünnung schliessen, wohl auf Molekelassociationen; es soll die etwas ungeheuerliche Verbindung PBr_{25} entstehen. Zwei andere Elektrolyte wie $AlBr_7CS_2$ und $AlBr_5C_2H_5BrCS_2$ verhielten sich normal in Brom.

Gleichfalls normal verhalten sich nach Herrn L. Kahlenberg[2]) Lösungen von Salzen ($FeCl_3$, $AgNO_3$, $HgCl_2$) und Säuren (CCl_3COOH) in Sulfocyanaten und Senfölen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 64 (1903). — [2]) Ibid. 48, 220 (1904).

Ferner gilt dieses nach Herrn Zanninovich-Tessarin[1]) von NaCl, KCl, HCl in Ameisensäure.

Zuletzt erwähne ich noch die Leitfähigkeit der Elektrolyte in flüssigem Ammoniak. Sie ist zuerst von Herrn Cady[2]) bemerkt worden, auf dessen Untersuchungen in anderem Zusammenhange zurückzukommen sein wird. Die Herren Franklin und Kraus[3]) haben dann eingehende Bestimmungen ausgeführt, mit folgenden Ergebnissen, die für — 28° C. gelten:

KBr		KNO_3		NaBr		$NaBrO_3$		$NaNH_2$	
φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ
302	201	324	193	287	200	323	178	27,5	4,9
933	260	1 001	245	1 287	252	999	217	116,5	12,1
5 740	318	6 162	310	5 458	284	6 150	261	237	19,5
12 410	330	13 330	322	11 810	292	13 300	269	699	32,4
25 900	337	27 800	331	24 630	298	27 760	274	979	35,5
52 640	339,6	56 510	337	50 050	300	56 400	276	—	—
78 430	340,4	84 200	338	74 580	302	84 040	276	—	—

In allen Fällen steigt die Aequivalentleitfähigkeit mit wachsender Verdünnung, und zwar sehr bedeutend. Bei geringeren Verdünnungen fand Herr Cady selbst, allerdings in orientirenden Versuchen, aber gleichfalls der Regel entsprechend:

KBr		KJ		KNO_3		NH_4Cl		NH_4Br		NH_4J		NaJ		$AgNO_3$	
φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ	φ	λ
100	180	80	180	80	131	40	102,6	40	132	40	155	150	177	140	156
120	190	100	189	100	132	50	104,7	50	140	50	165	—	—	—	—
135	192	110	190	120	139	55	105,2	57,5	152	60	184	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	61,5	109,5	67,5	153	—	—	—	—	—	—

Eine besondere Erwähnung mit Bezug auf ihre Leitfähigkeit überhaupt verdienen noch zwei Arten von Elektrolyten, die früher schon erwähnten „abnormen Elektrolyte“ und die „amphoteren Elektrolyte“.

Ueber die ersteren liegt eine sehr eingehende Untersuchung von Herrn Walden[4]) vor. Es sind also Elektrolyte, die entweder anscheinend aus einem einfachen Stoffe bestehen, wie J oder Br, oder deren Molekeln nur aus Ionen zusammengesetzt sind, die man bei normalen Elektrolyten mit gleichem Zeichen versehen findet, wie JBr, JCl_3, C_9H_7N u. s. f. Ich führe einige Beispiele an, die sich auf Aequivalentleitfähigkeit beziehen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 257 (1896). — [2]) Journal of physic. Chem. **1**, 707 (1897). — [3]) Jahrb. d. Elektrochem. **7**, 146 (1901). — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 385 (1903).

Jod in Sulfurylchlorid, (SO_2Cl_2).

$10^{-3}\,\varphi$	$\tau = 25^0$	$\tau = 0^0$	$\tau = -15^0$	$\tau = -68^0$
42	0,0019	0,033	0,157	0,222
71	0,0033	0,050	0,244	0,397

Brom in Schwefeldioxyd bei 0° C.

$10^{-3}\,\varphi$	12,2	36,4	49,9	106,2	116,7	270,4	126,2
λ	0,200	0,310	0,429	0,744	1,28	1,55	2,72

Chlorjod in Schwefeldioxyd bei 0°.

$10^{-3}\,\varphi$	10	100	1000
λ	0,706	0,813	4,37

Bromjod in Schwefeldioxyd bei 0°.

$10^{-3}\,\varphi$	35,4	86,0	271,1	688,0
λ	3,88	12,18	24,63	36,85

Die gleichen Stoffe, sowie auch Jodtrichlorid sind auch Elektrolyte in Sulfurylchlorid und Arsentrichlorid. Dagegen leiten sie gar nicht in Stickstofftetroxyd, N_2O_4.

Von weiteren Stoffen erwähne ich noch:

Bromschwefel, Br_2S_2, in Schwefeldioxyd bei -10^0.

$10^{-3}\,\varphi$	51,8	158,1	382,1	943	1875	4862
λ	3,12	6,54	12,43	24,13	34,13	43,00

Gleichfalls in Schwefeldioxyd bei 0°:

Chinolin C_9H_7N		Pyridin C_5H_5N		Phosphoroxybromid $POBr_3$		Triphenylmethyl $C_6H_5O_2C$	
$10^{-3}\,\varphi$	λ	$10^{-3}\,\varphi$	λ	$10^{-3}\,\varphi$	λ	$10^{-3}\,\varphi$	λ
10	0,64	3,2	0,53	16,2	0,364	263	10,35
21,4	0,74	9,7	0,87	226,0	0,439	514	18,76
108,7	1,43	55,3	1,74	964,7	0,892	1103	24,96
375,8	2,80	100	2,09	—	—	1980	29,95

Viele andere Beispiele in diesem letztgenannten Lösungsmittel und in anderen Lösungsmitteln übergehe ich. Es zeigt sich, dass diese abnormen Elektrolyte den normalen an Leitfähigkeit gleich kommen können. Und zweitens, dass auch für sie die wichtige Regel gilt, nach der die Aequivalentleitfähigkeit zuletzt mit wachsender Verdünnung stetig ansteigt.

Ihre elektrolytischen Eigenschaften werden sich vielfach durch secundäre chemische Vorgänge ableiten lassen, indem das abnorme Elektrolyt erst in Lösung ein normales Elektrolyt bildet, das nunmehr die Leitung übernimmt. So erklärt sich z. B. nach Herrn S. Tijmstra Bz [1]) die elektrolytische Leitfähigkeit des Natriums in Lösungen von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 345 (1904).

Alkohol, C_2H_5OH, dadurch. dass sich erst ein Alkoholat, NaC_2H_5O, bildet, das nun in $Na^{\cdot} + C_2H_5O'$ ionisirt wird. In Lösungen mit Wasser entsteht auch erst NaOH, das alsdann in $Na^{\cdot} + OH'$ zerfällt. In Lösungen von Wasseralkoholgemischen tritt beides ein. Der Genannte findet für Lösungen von Na in Aethylalkohol und in Mischungen dieses Alkohols mit Wasser die Aequivalentleitfähigkeit:

$10^{-3}\varphi$	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512
Lösungsmittel	λ_{Na} bei 25° C.									
99,4 Alkohol in H_2O . .	—	7,60	10,30	12,95	15,79	18,92	22,18	25,41	28,51	31,30
78,8 „ „ „ . .	11,42	16,87	21,65	25,71	29,30	32,56	35,57	38,11	40,30	41,75
48,2 „ „ „ . .	35,15	43,59	49,72	54,16	58,07	61,34	63,68	64,89	65,40	65,54
25,1 „ „ „ . .	70,05	80,98	89,08	94,62	99,80	103,4	107,2	109,2	111,2	112,0
10,7 „ „ „ . .	109,4	124,7	134,6	141,8	147,5	152,3	156,0	159,2	160,5	159,9
	λ_{NOH} bei 18°									
In H_2O	160	172	175	182	187	194	198	201	203	206

Die Zahlen für die Leitfähigkeit der Natronlauge selbst in reinem Wasser, habe ich zur Vergleichung hinzugefügt. Man sieht aber, wie sich die Leitfähigkeiten der alkoholischen Natriumlösungen mit steigendem Wassergehalte der Leitfähigkeit der Laugenlösung in Wasser nähern. Auch finden sich als Unterschiede zwischen der vorletzten und letzten Reihe von Zahlen

51 47 40 40 40 42 42 42 43 46

Beträge, die angesichts der vorhandenen Unsicherheiten als einander fast gleich angesehen werden dürfen. Hier ist also die Annahme, dass bei Auflösung von Na in alkoholischen Lösungen sich erst ein Alkoholat und ein Hydroxyd bildete, die dann ihrerseits als normale Elektrolyte in Ionen zerfallen, sicher gerechtfertigt. Ebenso verhält es sich mit Lösungen von Na in Methylalkohol.

Allein gerade bei den wichtigsten beiden Elektrolyten J und Br, lehnt Herr Walden die vorgängige Bildung von normalen Elektrolyten in den betreffenden Lösungen ab. Nach Untersuchung aller Möglichkeiten — etwa in SO_2Cl_2 Bildung von SO_2J_2 bezw. SO_2Br_2 oder von $SO_2JCl + JCl$ bezw. $SO_2JBr + JBr$ — kommt er zu dem Ergebniss, dass hier in der That abnorme Fälle vorliegen, indem einfache Körper zu Ionen zerfallen, wie schon S. 500 bemerkt, entweder nach dem Schema

$$J_2 = J^{\cdot} + J', \qquad Br_2 = Br^{\cdot} + Br',$$

oder nach dem

$$2J_2 = J''' + 3J', \quad 2Br_2 = Br''' + 3Br'.$$

Was endlich die amphoteren Elektrolyte betrifft, so versteht man darunter schwach leitende Stoffe, die sowohl mit Basen als mit

Säuren Salze bilden, wie Aluminiumhydroxyd, $Al(HO)_3$, und Arsentrioxyd, sowie Ameisensäuren (Hippursäure, Asparaginsäure, Leucin, Betaïn, Glycin, Amidoessigsäure u. s. f.). „Ihre Salzbildung beruht auf der Fähigkeit, sowohl H- wie HO-Ionen abzuspalten". So wäre z. B. für ein solches Elektrolyt RHO, worin R das Radical bedeutet, das Schema bei

$$\text{Abspaltung von HO} \ldots \quad RHO + HCl = RCl + H_2O,$$
$$\text{„ „ H} \ldots \quad RHO + NaHO = RNaO + H_2O,$$

wobei die neugebildeten Salze RCl und RNaO zerfallen können in $R^{\cdot}$, Cl' bezw. $Na^{\cdot}$, RO' als Ionen.

Löst man hiernach ein solches Elektrolyt in irgend einem Mittel auf, so wird es auf die besonderen Umstände ankommen, mit welchen Ionen es leitet, im obigen Beispiel, ob mit $R^{\cdot}$, HO' oder mit $R^{\cdot}$, Cl' oder mit $Na^{\cdot}$, RO'. Untersuchungen über diese Elektrolyte haben wir insbesondere von Herrn Winkelblech[1]) und J. Walker[2]). Es kann vorkommen, dass der betreffende Stoff für sich so schwach leitet, dass er als Elektrolyt fortfällt. Fügt man zu seiner Lösung eine Säure oder Base hinzu, mit der er sich nicht umsetzt, so tritt nur die Leitung dieser Säure oder Base zu Tage. So scheint Betaïn, $CH_2NH(CH_3)_2COO$, für sich so gut wie gar nicht zu leiten und bei gewöhnlicher Temperatur auch keine Natriumsalze zu bilden. Thut man also zur Lösung dieses Stoffes in Wasser NaHO, so erhält man nur die Leitung dieses NaHO. Dagegen findet bei solcher Temperatur wohl eine Salzbildung mit HCl statt und dementsprechend auch eine von der von HCl verschiedene Leitung.

Noch complicirter können die Verhältnisse dadurch werden, dass das gebildete neue Salz in der Lösung zum Theil hydrolysirt wird, mit dem Wasser zum Theil in eine Säure und eine Base zerfällt, die ihrerseits die Leitung zusammen oder einzeln übernehmen. Ich werde auf diese Verhältnisse wie auf Hydrolyse überhaupt später zurückkommen. Hier habe ich nur zu bemerken, dass auch bei diesen amphoteren Elektrolyten die in Frage stehende Regel gilt, und zwar trotz vorhandener Hydrolyse.

Hiernach darf wohl als ein allgemeineres Ergebniss ausgesprochen werden, dass, unabhängig vom Lösungsmittel, die Aequivalentleitfähigkeit der Elektrolyte mit wachsender Verdünnung ihrer Lösung ansteigt, also im Verhältniss mehr und mehr Ionen gebildet werden, und dass diese Leitfähigkeit einem bestimmten grössten Werthe zustrebt, den sie bei endlicher Verdünnung erreicht oder erst bei unendlich grosser.

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. **36**, 346 (1901), woselbst Literatur. — [2]) Ibid. **49**, 82 (1904).

Selbstverständlich ist mit dieser Regel gemeint, dass für die Lösung einer bestimmten Menge eines Elektrolytes die Aequivalentleitfähigkeit mehr und mehr anwächst, je mehr Lösungsmittel man ihr zusetzt, in je mehr Lösungsmittel diese bestimmte Menge Elektrolyt aufgelöst ist.

Allein neuerdings mehren sich die Lösungen, in denen man umgekehrt ein Fallen der Aequivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung findet, oder nur ein Ansteigen bis zu einem Maximum und dann ein Fallen. Nach den Herren Kahlenberg und Ruhoff[1]) ist in Amylamin als Lösungsmittel:

Silbernitrat		Cadmiumjodid		Eisenchlorid	
$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ
0,400	0,53	0,781	0,47	5,021	0,22
0,435	0,64	0,891	0,53	13,43	0,16
0,510	0,87	1,095	0,54	18,34	0,14
0,621	1,13	1,237	0,48	27,05	0,086
0,863	1,40	1,450	0,35		
1,158	1,48	1,738	0,19		
1,685	1,38	2,473	0,034		
2,302	1,14	5,482	0,002		
2,850	0,91				
3,261	0,74				
6,330	0,17				
11,45	0,04				
31,07	0,008				
81,63	0,002				

Sicher in den beiden ersten Fällen wächst λ erst an, um dann zu sinken.

Sehr ausgedehnte Untersuchungen haben in dieser Hinsicht in der neuesten Zeit die Herren Steele, McIntosh und Archibald[2]) an Lösungen in Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und Schwefelwasserstoff als Lösungsmitteln ausgeführt. Die Elektrolyte waren Blausäure, Triäthylammoniumchlorid, Aethyläther, Acetamid, Acetonitril, Aceton, Aethylpropionat, o-Nitrotoluol, Tetramethylammonium-chlorid, -bromid, -jodid, Aethylbenzoat, Nicotin, Piperidin. Die Temperaturen lagen bei den Untersuchungen in Chlorwasserstoff zwischen -83^0 und -99^0 C., in Bromwasserstoff zwischen -74^0 und -83^0 C., in Jodwasserstoff zwischen -40^0 und -50^0 C., in Schwefelwasserstoff zwischen -60^0 und -80^0 C. In allen Fällen zeigte sich entgegen der Hauptregel eine Abnahme der Aequivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung. Ich führe einige Beispiele an:

[1]) Journ. Phys. Chem. **7**, 254 (1903); Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 195 (1906). — [2]) Ibid. **55**, 152 (1906).

HCl als Lösungsmittel						HBr als Lösungsmittel					
Triäthyl-ammonium-chlorid		Blausäure		Aethyläther		Triäthyl-ammonium-chlorid		Acetonitril		o-Nitrotoluol	
$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ
2,99	8,51	1,23	7,70	0,61	3,09	1,61	8,19	0,72	10,01	0,66	1,28
3,64	7,72	1,79	5,81	0,72	2,90	2,17	6,20	0,96	6,99	0,92	1,02
4,25	6,73	2,56	4,47	0,88	2,20	3,33	4,90	1,22	5,43	1,50	0,67
5,00	6,05	3,12	3,65	1,09	2,03	5,26	3,29	1,47	4,62	2,38	0,45
6,13	5,18	4,08	2,83	1,45	1,41	8,33	2,00	1,85	3,46	3,85	0,21
7,69	4,37	4,90	2,09	1,92	0,95	15,6	0,83	2,50	2,48	8,33	0,11
9,43	3,67	7,35	1,48	3,12	0,39	27,7	0,50	3,70	1,32	11,1	0,10
11,6	3,15	9,2	1,34	5,00	0,23	50	0,22	4,76	1,08	12,5	0,07
16,1	2,71	10,2	1,08	12,50	0,14	143	0,19	33,3	0,14	16,6	0,07
20,4	2,28	14,1	0,98							25,0	0,04
37,0	1,80	21,3	0,91								
71,4	1,80	41,4	0,51								

HJ als Lösungsmittel						SH_2 als Lösungsmittel					
Triäthyl-ammonium-chlorid		Aethyl-äther		Aethyl-benzoat		Triäthyl-ammonium-chlorid		Nicotin		Tetramethyl-ammonium-chlorid	
$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ	$10^{-3}\varphi$	λ
2,17	3,58	0,88	2,21	1,37	3,60	2,50	1,58	1,03	0,76	2,93	3,85
2,50	2,97	1,06	1,79	1,66	2,98	3,13	1,17	1,92	0,50	3,33	4,02
3,13	2,37	1,25	1,40	2,04	2,30	4,00	0,87	2,27	0,38	4,35	3,85
3,85	1,91	1,49	1,11	2,56	1,65	8,33	0,33	4,00	0,16	11,0	3,41
4,50	1,48	1,79	0,84	3,45	1,02	12,8	0,21	6,67	0,06	34,5	1,71
5,55	1,15	2,46	0,61	4,76	0,47	71,4	0,12	14,3	0,04		
7,14	0,80	3,33	0,22	7,14	0,17			66,7	0,03		
8,55	0,65	5,88	0,07	16,6	0,01						
10,4	0,43	10,0	0,02								
15,4	0,23										
21,7	0,11										
27,8	0,07										

Zur Erklärung dieses anomalen Verhaltens wird angenommen, dass entweder die Elektrolyte in den Lösungsmitteln Polymerisationen bilden oder mit dem Lösungsmittel Verbindungen eingehen. Die Ionisirung betrifft dann nicht die Elektrolyte selbst, sondern die polymerisirten Stoffe oder die Verbindungen. Die genannten Herren weisen jedoch nach, dass selbst unter diesen Umständen die allgemeine Regel noch gewahrt bleiben kann. Sie führen als Beispiel die sich normal verhaltende Lösung von Ammoniak, NH_3, in Wasser an. Das Ammoniak

geht eine Verbindung ein mit dem Wasser zu Ammoniumhydroxyd nach der Reactionsformel

$$NH_3 + H_2O \rightleftarrows NH_4OH.$$

Ionisirt wird hiernach dieses Hydroxyd, und zwar nach der Formel

$$NH_4OH \longrightarrow NH_4^{\cdot} + OH'.$$

Eine Abweichung von dem normalen Verhalten kann aber eintreten, wenn in die Verbindung mit dem Lösungsmittel mehrere Molekeln des Elektrolyts eingehen, sie nicht nur mit einer Molekel geschieht. Bezeichnet E das Elektrolyt und L das Lösungsmittel, sind a und b zwei ganze Zahlen und erfolgt die Verbindung nach der Reactionsformel

$$aE + bL \rightleftarrows E_aL_b,$$

so soll also die Aequivalentleitfähigkeit mit steigender Verdünnung auch fallen können, wenn a grösser ist als 1.

Aus theoretischen Betrachtungen, die noch nicht hierher gehören, finden sie, dass dann

$$\lambda \varphi^{a-1} = \alpha F$$

zu setzen sei, woselbst α den Grad der Ionisirung feststellt und F nicht von φ abhängt. Da α mit wachsendem φ zunimmt, kann λ mit wachsender Verdünnung nur abnehmen, wenn $a - 1 > 0$, $a > 1$ ist, denn nur dann ist es möglich, dass $\frac{\alpha}{\varphi^{a-1}}$ fällt, wenn φ steigt. In der That ändert sich ja α nur noch wenig, wenn φ schon erhebliche Beträge erreicht hat.

So nehmen die Genannten an, dass Aethyläther in Bromwasserstoff mit $a = 2$ Molekeln Verbindungen mit diesem Lösungsmittel eingeht, also gemäss der Formel

$$2\,(C_2H_5)_2O + b\,HBr \rightleftarrows [(C_2H_5)_2O]_2(HBr)_b$$

reagirt (b bleibt unbestimmt). Der neue Stoff $[(C_2H_5)_2O]_2(HBr)_b$ soll dann in Kationen $[(C_2H_5)_2O]_2H_b$ und Anionen Br zerfallen. Für letzteres geben sie eine Art experimentellen Beweis, dessen Grundlagen erst später dargelegt werden können, denn an sich wäre es auch möglich, dass der Zerfall in die Kationen H geschieht und in die Anionen $[(C_2H_5)_2O]_2Br_b$.

In anderen Fällen wird $a = 3$ gesetzt. Es wird gezeigt, dass dann die Grösse $\lambda \varphi^{a-1}$ den normalen Gang aufweist. Letzteres ist selbstverständlich, man wird immer einen Exponenten a ermitteln können, für den $\lambda \varphi^{a-1}$ mit steigendem φ stetig steigt.

Die Verbindung mit dem Lösungsmittel soll Polymerisation des Elektrolyts bewirken können. Kurz, es bedarf der Bildung complexer Molekeln höherer Ordnung. In den gedachten Fällen wird die Bildung solcher complexen Molekeln noch dadurch besonders wahrscheinlich, dass bei der Lösung der Elektrolyte eine erhebliche Erwärmung eintrat.

Die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Lösung steigt zunächst, wie die aller Elektrolyte, mit wachsender Temperatur, die drei (S. 532 u. 533)

mitgetheilten Tabellen enthalten Beispiele hierfür. Es zeigt sich, dass bei einem und demselben Elektrolyt die Abhängigkeit von der Temperatur durch die Concentration bestimmt ist. Bei einigen Elektrolyten wächst sie mit steigender Concentration, so — von den mitgetheilten Beispielen — bei Essigsäure, Natronlauge, Ammoniak, Cadmiumsulfat. Bei anderen dagegen nimmt sie ab, wofür als Beispiel wohl das Silbernitrat dienen kann, andere sind noch KCl, NH_4Cl, $BaCl_2$, KBr u. s. f. Zuletzt zeigen manche Elektrolyte ein Anwachsen und Abnehmen des Einflusses der Concentration, so Schwefelsäure nach Tabelle 1, in der die Zahlen für $\frac{1}{\varkappa_{18}}\left(\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{22}$ erst bis zu einem Gehalt von 80 Proc. an H_2SO_4 wachsen, dann fallen und zuletzt wieder sehr erheblich ansteigen. Bei einigen Elektrolyten, $MnCl_2$, $BaCl_2$, CdJ_2, HCl, HNO_3, $KHSO_4$, u. s. f., kann der Einfluss der Concentration ausser Acht gelassen werden. Im Uebrigen stellt man die Abhängigkeit von der Temperatur durch die üblichen Interpolationsformeln dar. Man setzt

$$\varkappa = \varkappa_0(1 + \alpha\tau + \beta\tau^2),$$

α und β sind dann noch Functionen der Concentration. Als Hauptbeispiel führe ich die Zahlen an für Schwefelsäure, wofür die Formel zwischen 0° C. und 70° C. gelten soll, ferner für Ameisensäure und Calciumchlorid [1]), für die sie von 0° C. bis 40° C. reicht:

Gewichtsprocente	Schwefelsäure			Ameisensäure			Calciumchlorid [2])		
	$\varkappa_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$	$\varkappa_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$	$\varkappa_0 \cdot 10^4$	$\alpha \cdot 10^4$	$\beta \cdot 10^6$
5		177	— 62,1	37,3	287	— 124	412	295	+ 86
10		190	— 60,0	52,4	265	— 107	748	277	+ 87
15		203	— 55,9	—	—	—	1151	263	+ 87
20		216	— 49,8	69,9	243	— 88	1168	278	+ 75
25		227	— 41,6	—	—	—	1077	276	+ 131
30		239	— 31,5	74,8	229	— 76	847	312	+ 156
35		250	— 19,3	—	—	—			
40		261	— 5,2	71,8	218	— 66			
45		271	+ 10,9	—	—	—			
50		280	+ 29,1	63,0	215	— 68			
55		289	+ 49,2	—	—	—			
60		298	+ 71,4	51,6	209	— 67			
66,2	1664	336	+ 114	—	—	—			
70	—	—	—	—	—	—			
84,5	465	504	+ 626	39,2	192	— 34			
89,0	—	—	—	14,0	200	— 60			
96,4	521	349	+ 321	—	—	—			
99,4	42	383	+1105	—	—	—			
101,1	86	379	+ 651	—	—	—			

[1]) Aus Kohlrausch und Holborn, Das Leitvermögen der Elektrolyte, S. 195, 1898. — [2]) Für eine grosse Zahl von Salzen ist zu vergleichen K. Schaller, Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 497 (1898).

Man sieht, dass α bei Schwefelsäure anwächst und abnimmt[1]), bei Ameisensäure wohl stetig abnimmt, bei Calciumchlorid stetig zunimmt, soweit die Concentrationen reichen. Und gleicher Weise veränderlich ist das Verhalten dieses Temperaturcoëfficienten hinsichtlich der anderen Elektrolyte. So nimmt er mit wachsender Concentration stetig ab bei KCl, NH_4Cl, KJ, NH_4J, K_2CdJ_4, $AgNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$ u. s. f., wächst er z. B. bei $MgCl_2$, $CdBr_2$, $Ca(NO_3)_2$, $MgSO_4$ u. s. f., nimmt er erst ab und wächst dann an bei LiCl, $ZnCl_2$, $Cu(NO_3)_2$, $CdSO_4$ u. s. f. Der dem letzten Fall entgegengesetzte — dass der Coëfficient erst zunimmt und dann sinkt — scheint nur bei der Schwefelsäure festgestellt. Die gewählten Beispiele zeigen übrigens, dass sich über den Gang von α nichts voraussagen lässt. β wächst bei Schwefelsäure algebraisch zweimal an und nimmt zweimal ab, bei Ameisensäure und Calciumchlorid wächst dieser Coëfficient wohl stetig an. Im Uebrigen ist α stets positiv, β bald positiv, bald negativ. Formeln dieser Art reichen nach den Versuchen des Herrn F. Kohlrausch[2]) sogar für von der Temperatur in ihrer Leitfähigkeit so stark abhängige Elektrolyte, wie Natronlauge, unter Umständen für ein Temperaturintervall von 100° C. aus. So fand der Genannte für diese Lauge in concentrirtem Zustande (42,7 Proc.):

Temperatur	Leitfähigkeit ($\varkappa$ für Hg $= 10^8$ gesetzt)		
° C.	beobachtet	berechnet	Differenz
— 9,3	87	89	— 2
+ 0,07	250	224	+ 26
+ 18,04	958	968	— 10
+ 42,9	3072	3052	+ 20
+ 79,1	8214	8275	— 61

Die zur Berechnung dienende Formel war in Hg-Einheiten

$$10^8 \varkappa = 222\,(1 + 0{,}1059\,\tau + 0{,}004\,459\,\tau^2).$$

Ebenso gut brauchbar war eine Formel dieser Art für Na_2SO_4 im Temperaturintervall 15° bis 80° C., sie lautete für

$P = 5{,}11$ Proc.: $10^8 \varkappa = 231\,(1 + 0{,}0361\,\tau + 0{,}000\,093\,\tau^2)$,
$P = 15{,}37$ „ : $10^8 \varkappa = 452\,(1 + 0{,}0460\,\tau + 0{,}000\,080\,\tau^2)$,
$P = 24{,}67$ „ : $10^8 \varkappa = 454\,(1 + 0.0628\,\tau + 0{,}000\,100\,\tau^2)$.

In anderen Fällen lässt sich die quadratische Gleichung den Beobachtungen nur auf beschränktem Gebiete anpassen, wie beim doppeltschwefelsauren Kali, $KHSO_4$, trotz der relativ geringen Veränderlich-

[1]) Ueber das Verhalten von Schwefelsäure bei niederen Temperaturen bis — 70° vergl. J. Kunz, Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 591 (1903). — [2]) Wied. Ann. 6, 1 ff. (1879).

keit seiner Leitfähigkeit. Die für eine Lösung von 5,0 Proc. gewählte Formel

$$10^8 \varkappa = 599\,(1 + 0{,}0181\,\tau - 0{,}000\,149\,\tau^2)$$

genügte nur im Intervall 0 bis etwa 50° C., darüber hinaus nicht mehr.

Bei stark verdünnten Lösungen variiren die Temperaturcoëfficienten wenig mit der Concentration und ausserdem sind sie für ganze Classen von Elektrolyten fast von gleicher Grösse. Folgende Zusammenstellung nach Herrn Arrhenius zeigt dieses für einen zwischen 52° und 18° C. ermittelten Durchschnittswerth für α:

$10^{-3}\varphi$	1000	100	10	2	$10^{-3}\varphi$	1000	100	10	2
Substanz	$\alpha \times 10^4$				Substanz	$\alpha \times 10^4$			
KCl	233	232	228	218	$NaCHCl_2CO_2$	281	279	266	271
KJ	231	225	221	207	$NaHC_2H_4(CO_2)_2$	—	—	284	274
KBr	231	228	225	210	HCl	163	158	153	152
KNO_3	222	223	220	218	HBr	159	154	151	150
NaCl	253	254	246	241	HNO_3	154	152	147	143
SiCl	255	258	250	243	$\frac{1}{3}H_3PO_4$	154	140	88	78
$\frac{1}{2}BaCl_2$	250	248	244	225	H_3PO_2	148	110	58	41
$\frac{1}{2}MgCl_2$	254	253	248	243	$10^{-3}\varphi$	500	100	200	50
$\frac{1}{2}CuSO_4$	256	226	198	198	Substanz	$\alpha \times 10^4$			
NaFl	252	—	253	256	CH_3COOH	146	145	141	140
$NaCH_3CO_2$	268	274	261	271	C_2H_5COOH	130	137	131	134
$NaC_2H_5CO_2$	268	277	275	284	C_3H_7COOH	115	119	120	120
$NaC_3H_7CO_2$	270	282	280	293	$C_2H_4(COOH)_2$	187	181	178	173
NaH_2PO_2	281	284	276	266	$C_2HClCOOH$	148	129	98	79
NaH_2PO_4	—	276	294	282	HFe	68	45	37	45
NaOH	—	213	202	202					

Flusssäure scheint die geringste Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit der Temperatur aufzuweisen. Ueberhaupt steigt diese Veränderlichkeit von den Säuren durch die Basen zu den Salzen. Für noch geringere Concentrationen darf man in der Regel der Verdünnung proportional extrapoliren. Indessen scheint selbst in hohen Verdünnungen die Abhängigkeit von der Temperatur nicht immer nach einer Richtung zu gehen, bei einigen Stoffen steigt sie schon zwischen $\varphi = 10000$ und $\varphi = 100$ an, um dann abzunehmen, so bei $\frac{1}{2}Na_2CO_3$, HFl, NaH_2PO_4 u. a.

Die Untersuchungen des Herrn Déguisne für Lösungen von $\varphi = 10$ bis $\varphi = 20000$ liefern auch in hohen Verdünnungen quadratische Gleichungen der schon erwähnten Form, und die Coëfficienten α, β sind von derselben Grössenordnung wie bei concentrirten Lösungen und gleich abhängig von der Concentration wie bei diesen. Eine Zusammenstellung derselben findet der Leser in dem schon oft erwähnten Buche von Kohlrausch und Holborn.

Für hohe Temperaturen, bis über 300°, sind einige Ergebnisse der Herren Noyes und Coolidge [1]) zu erwähnen, die sich auf verdünnte Lösungen beziehen. Sie fanden für Natriumchlorid und Kaliumchlorid:

Substanz	Verdünnung $10^{-3}\varphi$	Temperatur τ^0 C. 18	140	218	281	306
		Moleculare Leitfähigkeit				
NaCl	∞	110,3	512	782	984	1078
	2000	107,18	493	747	926	1004
	500	105,55	482	726	893	960
	100	101,95	461	686	830	878
	10	92,02	403	577	656	643
KCl	∞	131,4	572	845	1041	1125
	2000	128,11	—	—	—	1051
	500	126,31	538	786	950	1007
	100	122,43	—	—	—	922
	10	112,03	447	620	699	686

Zur Darstellung reicht für NaCl bei unendlicher Verdünnung eine lineare Function der Temperatur aus:

$$\lambda = \lambda_{18} + 3{,}34\,(\tau - 18) = \lambda_{18}\,[1 + 0{,}0303\,(\tau - 18)],$$

für KCl eine ähnliche Formel:

$$\lambda = \lambda_{18} + 3{,}57\,(\tau - 18) = \lambda_{18}\,[1 + 0{,}0273\,(\tau - 18)],$$

wenigstens bis 218°. Die übrig bleibenden Fehler zwischen Berechnung und Beobachtung sind in Procenten

bei	140°	218°	281°	306° C.
für NaCl . . .	— 1,0	+ 0,5	— 0,4	+ 0,6
„ KCl . . .	+ 0,7	—	— 2,7	— 2,9

Für KCl ist also eine quadratische Gleichung angezeigt. Gleichfalls bedarf es einer solchen Gleichung für beide Salze bei den anderen Concentrationen, wie ja streng genommen, allgemein für alle Elektrolyte.

Nicht bis zu so hohen Temperaturen, aber immerhin bis zu Temperaturen zwischen 200° und 240° C., sind die Herren Exner und Goldschmiedt [2]) in ihren Untersuchungen gegangen. Sie fanden für alle von ihnen geprüften Lösungen von H_2SO_4 (1 Proc., 9,5 Proc. 35,5 Proc., 60 Proc.), HCl (2 Proc., 18,2 Proc., 36,3 Proc.), HNO_3 (6 Proc., 12,5 Proc., 18,5 Proc., 23,6 Proc., 65,5 Proc.) ausnahmslos ständiges Anwachsen der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur. Doch war

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 383 (1903). — [2]) Wied. Ann. 6, 73 (1879).

bei der ersten und letzten Lösung von HNO_3 zuletzt (von 200 bezw. 235° C. an) eine Abnahme angedeutet und zeigte die mittlere Lösung von HCl zwischen 104° und 140° C. einen Uebergang von Anwachsen durch Abnehmen zu fernerem Anwachsen.

Herr Sack[1]) untersuchte drei Lösungen von Kupfervitriol und fand, dass alle ein Maximum der Leitfähigkeit erreichten. Die Temperatur, bei der das Maximum eintrat, stieg mit dem Prozentgehalt an Salz, sie betrug für die Gehalte 0,32, 0,5, 0,64 gegen 94°, 95°, 96° C. Ein Anwachsen der Leitfähigkeit und nachheriges Abnehmen für die von ihnen geprüften Salze ist offenbar auch in den Ergebnissen der Herren Noyes und Coolidge angedeutet.

Zu gleichen Ergebnissen ist Herr Arrhenius[2]) für unterphosphorige Säure (1,014 normale Lösung) und Phosphorsäure ($3 \times 0{,}98$ normale Lösung) gelangt. Das Maximum befand sich bei etwa 54° bezw. 74° C.

Für tiefe Temperaturen liegen hier nur wenige Bestimmungen vor. Herr Kunz[3]) untersuchte Lösungen von H_2SO_4, $CaCl_2$, NaHO in den Concentrationen von 19 bis 70, 25,5 bis 30, 27 bis 32,7 Gew.-Proc. und bis zu Temperaturen, die je nach der Concentration bis gegen — 70° C. reichten. Er fand bei allen eine stete Abnahme der Leitfähigkeit mit fallender Temperatur und meint, dass alles darauf deute, dass die Leitfähigkeit im absoluten Nullpunkte verschwinde. Man kann dieses zugeben, und es verstärkt den Gegensatz zwischen den Elektrolyten und Metallen.

Alle diese Angaben betreffen wässerige Lösungen.

Für Lösungen in Aether hat Herr Cattaneo[4]) im Temperaturintervall 0° bis 30° C. bei allen von ihm untersuchten Stoffen, Salzsäure, Amylalkohol, Chloralhydrat, Zinnjodür, Quecksilberjodid und -chlorid, Amylnitrit, Salicylsäure, Eisenchlorür, Cadmiumjodid, Abnahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur festgestellt. Der Temperaturcoëfficient war von der Grössenordnung des Coëfficienten der wässerigen Lösungen.

Bedeutungsvoller sind die Ermittelungen des Herrn Walden[5]) für Lösungen in Schwefeldioxyd. Er arbeitete zunächst in niedrigen Temperaturen, die in einzelnen Fällen bis zu — 75° C. gingen. Er findet auch hier Darstellbarkeit durch eine quadratische Gleichung. Ich theile seine sehr interessante Schlusstabelle mit. Gesetzt ist für die moleculare Leitfähigkeit

$$\mu = \mu_0 + A\tau + B\tau^2,$$

und es ergab sich:

---

[1]) Wied. Ann. **43**, 212 (1891). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **4**, 113 (1889). — [3]) Ibid. **42**, 591 (1903). — [4]) Beibl. **17**, 1085. — [5]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 185 ff. (1902).

Substanz	$10^{-3}q$	μ_0	A	B	μ_{max} bei °C. ber.	μ_{max} bei °C. beob.	Temperaturintervall
KJ	120,3	61,54	—0,2709	—0,006 306	—21,5	— 20	0 bis —67
„	12,1	42,73	—0,1388	—0,003 971	—17,5	—20 bis —23	0 „ —65
$NC_7H_7H_3Cl$	10,8	6,01	—0,1081	—0,000 687	—78,7	— 70	0 „ —70
$S(CH_3)_2J$.	33,7	86,21	+0,1070	—0,004 854	+11,0	+ 5	+10 bis —74
NH_4CNS .	101,4	35,58	—0,3498	—0,003 837	—45,6	—39 bis —48	0 „ —75
„ .	10,1	7,73	—0,0673	—0,001 047	—35,3	— 43	0 „ —72
$N(C_2H_5)_4J$.	94,6	115,5	+0,4450	—0,006 500	+34,2	+ 7	+ 7 „ —24
$N(CH_3)_4Cl$.	109,6	99,83	+0,0910	—0,008 500	+ 5,4	0 bis + 7	+ 7 „ —24

Die Abweichungen zwischen den berechneten und beobachteten Werthen der μ, erreichen nur in wenigen Fällen 1 Proc. Auffallend nun ist, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur nicht ständig wächst, sondern von tiefen zu höheren Temperaturen ein Maximum erreicht und dann wieder fällt.

Nach Herrn Walden setzt sich dieses Fallen, wenn die Temperatur über die Grenztemperatur steigt, noch in die höheren Temperaturen fort. Er hat dieses für mehrere Lösungen in Schwefeldioxyd nachgewiesen und ist dabei zu dem sehr bemerkenswerthen Ergebniss gelangt, dass die Leitfähigkeiten bis zur kritischen Temperatur der betreffenden Lösungen fallen und bei dieser Null werden, oder zu fast unmerklichen Werthen herabsinken. So fand er:

Lösung	HCl (bei — 10° gesättigt)	C_5H_7N	$N(C_5H_{11})_3HJ$ ($10^{-3}q$ = 51)
Kritische Temp.	158	175	160
$10^5 \times \varkappa$	0,0	0,9	0,2

Lösung	$N(C_7H_7)H_3Cl$ ($10^{-3}q$ = 11)	$S(CH_3)_2J$ ($10^{-3}q$ = 34)
Kritische Temp.	158,5	> 140
$10^5 \times \varkappa$	0,7	< 0,2

und zieht den Schluss, „dass die elektrolytische Dissociation in Lösungen an den flüssigen Aggregatzustand gebunden ist". Er fügt hinzu: „Wenn man ohne jede vorgefasste Meinung das Problem betrachtet, so wird man doch zugeben, dass dieses Resultat unerwartet erscheint: es ist ja unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur derselbe Elektrolyt in demselben Ionisirungmittel gelöst, es hat sich nur die Concentration der Lösung auf die Hälfte oder auf ein Drittel vermindert, da das Volumen bei der kritischen Temperatur auf das Doppelte oder Dreifache gestiegen ist — trotzdem tritt ein Verlust der elektrolytischen Dissociation ein. Es muss also der flüssige Zustand als solcher alle diejenigen Factoren besitzen, welche den gasförmigen Molekeln abgehen und die notwendige Voraussetzung für das Auftreten der Ionenspaltung bilden". Ich glaube nicht, dass man sich beim Uebergang durch den kritischen Zustand so bestimmt hierüber ausdrücken darf, weil dieser Uebergang auch für die Leitfähigkeit ein all-

mählicher ist. Lange bevor dieser Zustand erreicht ist, die Lösung also noch durchaus flüssig ist, findet sich die Leitfähigkeit schon sehr beträchtlich herabgesetzt. Es scheint lediglich die durch die Temperaturerhöhung allmählich herbeigeführte Molecularänderung entscheidend zu sein. Allein für die obige Betrachtung genügt ja schon die Thatsache, dass reine Flüssigkeiten Elektrolyte sein können und es thatsächlich sind, während ihre Dämpfe fast als absolute Nichtleiter sich erweisen.

Von früheren entsprechenden Untersuchungen erwähne ich, dass Herr Maltby für eine Lösung von HCl in Aether gleichfalls eine ständige Abnahme der Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur bis zur kritischen Temperatur (197°) erwiesen hat, die Leitfähigkeit besass bei dieser Temperatur kaum $^1/_{38}$ ihres Werthes bei 20° C. Eine wässerige Lösung von KCl zeigte diese Erscheinung nicht, sondern die Leitfähigkeit wuchs bis zu 237° (höhere Temperaturen wurden nicht erzielt), wie vorher aus den Versuchen von Noyes und Coolidge geschildert ist.

Dann sind vor Allem die gleichfalls schon vorher ausgeführten Versuche des Herrn Hagenbach[1]) zu erwähnen. Als Lösungsmittel hat, wie bei Herrn Walden, Schwefeldioxyd gedient. Untersucht sind Natriumjodid, Kaliumjodid, -bromid, -chlorid. Die folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse:

Temperatur ° C.	Leitfähigkeit			
	NaJ 1,6 Proc.	KJ 1,4 Proc.	KBr 1,2 Proc.	KCl 0,47 Proc.
18 oder 20	$4{,}5 \times 10^{-3}$	$1{,}33 \times 10^{-4}$	$4{,}7 \times 10^{-4}$	$3{,}9 \times 10^{-5}$
100	1,0	1,1	0,29	1,1
105	0,65	0,80	0,27	0,95
110	0,40	0,54	0,23	0,83
115	0,25	0,42	0,19	0,72
120	0,15	0,32	0,15	0,62
125	0,093	0,24	0,13	0,54
130	0,055	0,17	0,10	0,46
135	0,034	0,13	0,080	0,39
140	0,020	0,10	0,056	0,32
145	0,010	0,074	0,036	0,25
150	0,0047	0,051	0,021	0,16
155	0,0028	0,019	0,0069	0,037
156	0,0023	0,0083*	0,0052*	0,0097*
157	0,0018	—	—	—
158	0,0013	—	—	—
158,5	0,00096	—	—	—
159	0,00045*	0,0069	—	—

[1]) Drude's Ann. f. Phys. 5, 276 (1901).

Die mit einem Sternchen versehenen Zahlen sind bei der kritischen Temperatur der betreffenden Lösung erhalten. Im Wesentlichen stimmen die Ergebnisse des Herrn Walden mit diesen überein. Die Leitfähigkeit nimmt stetig ab und geht stetig in die dem Dampfzustande zukommende über; absolut Null wird sie jedenfalls im kritischen Zustande nicht, so wenig wie in Herrn Walden's Versuchen. Die relativen Aenderungen mit wachsender Temperatur sind in der Nähe des kritischen Zustandes viel stärker als vor diesem Zustande und nach ihm. Sie betragen im Intervall 100° bis 140° für die genannten Salze — 0,024, — 0,023, — 0,020, — 0,018 für je 1° C., dagegen beim Durchgang durch den kritischen Zustand — 0,65, — 0,56, — 0,25, — 0,59. Später sind diese Aenderungen — 0,08, — 0,13, — 0,15, — 0,03.

Für Lösungen von Silbernitrat in Wasser, Aethylalkohol, Methylalkohol und Mischungen dieser Alkohole mit Wasser geben die Herren Jones und Bassett[1]) folgende nicht uninteressante Zusammenstellung des Werthes der Leitfähigkeit λ_0, bei 0° und der Temperaturcoëfficienten λ' (in $\lambda = \lambda_0 + \lambda'\tau$) zwischen 0 und 25°:

$10^{-3}\varphi$	H_2O		C_2H_6O		CH_4O	
	λ_0	λ'	λ_0	λ'	λ_0	λ'
10	55,7	1,75	7,1	—	26,0	0,39
20	58,6	1,88	8,9	0,21	32,6	0,48
40	63,1	1,88	11,5	0,21	39,7	0,55
80	63,2	2,10	13,3	0,28	45,3	0,71
160	65,4	2,14	15,2	0,35	51,1	0,77
320	69,9	2,21	17,1	0,38	56,7	0,94
640	71,1	2,20	19,4	0,49	61,4	1,70
1280	70,6	2,19	—	—	—	—

$10^{-3}\varphi$	$H_2O + {}^1/_4\,C_2H_6O$		$H_2O + {}^1/_2\,C_2H_6O$		$H_2O + {}^3/_4\,C_2H_6O$	
	λ_0	λ'	λ_0	λ'	λ_0	λ'
20	—	—	15,3	0,91	13,1	0,56
40	26,0	1,35	15,8	0,96	14,3	0,65
80	26,6	1,44	17,0	1,02	16,8	0,67
160	26,5	1,49	17,9	1,09	19,5	0,66
320	28,7	1,45	19,1	1,12	18,0!	0,84
640	28,4	1,58	19,9	1,18	19,4	0,83
1280	—	—	20,8	1,28	—	—

[1]) American chemical Journal 32, 411 (1904). Weitere Untersuchungen an anderen Salzen ebenda S. 522.

$10^{-3}\varphi$	$H_2O + {}^1/_4 CH_4O$		$H_2O + {}^1/_2 CH_4O$		$H_2O + {}^3/_4 CH_4O$	
	λ_0	λ'	λ_0	λ'	λ_0	λ'
20	—	—	27,3	1,04	28,0	0,81
40	35,6	1,48	28,6	1,13	30,0	0,89
80	36,9	1,54	29,9	1,19	32,8	0,97
160	39,0	1,61	31,5	1,27	35,2	1,02
320	41,0	1,68	32,3	1,34	35,7	1,10
640	41,2	1,71	34,7	1,36	40,3	1,17
1280	—	—	—	—	—	—

Man ersieht aus diesen Zahlen Folgendes. Im Allgemeinen wächst der Einfluss der Temperatur mit der Verdünnung. Relativ zur Leitfähigkeit bleibt er bei Lösungen in Wasser mit 0,031, und in Aethylalkohol mit 0,024 ziemlich constant, bei solchen in Methylalkohol steigt er jedoch erheblich, von 0,015 bis 0,028. Für hohe Verdünnungen ist der relative Temperatureinfluss um so bedeutender, je geringer die Leitfähigkeit sich erweist. Für die Lösungen in den Mischungen gilt im Durchschnitt das gleiche. Ferner entsprechen die Zahlen auch annähernd dem Verhältniss, in welchem Wasser mit dem betreffenden Alkohol gemischt ist, jedoch sind auch erhebliche Ausnahmen vorhanden. So sind die Werthe von λ' bei $10^{-3}\varphi = 640$ für 50- und 75 proc.[1]) Methylalkoholmischungen viel zu klein im Verhältniss zur entsprechenden Zahl für reinen Methylalkohol. Ausserdem zeigt sich, dass auch die Leitfähigkeiten nicht einfach den Mischungsverhältnissen der Alkohole mit Wasser folgen; es finden sich bei beiden Alkoholen Minima zwischen 50 und 75 Proc. des betreffenden Alkohols, bei Lösungen in Mischungen mit Aethylalkohol tritt dann noch ein Maximum ein zwischen 75 und 100 Proc. (S. 538).

Aus allem bis jetzt vorliegenden Material gewinnt man den Eindruck, dass, um welches Elektrolyt und welches Lösungsmittel es sich auch handeln mag,

1. die Leitfähigkeit mit wachsender Temperatur ausgehend vom absoluten Nullpunkt anwächst, ein Maximum erreicht und dann abnimmt. Bei Wasser als Lösungsmittel liegt das Maximum anscheinend in sehr hoher Temperatur, weshalb in wässerigen Lösungen wesentlich Anwachsen der Leitfähigkeit in Frage kommt. Bei Aether, Schwefeldioxyd und wohl noch bei anderen Lösungsmitteln, kann die Temperatur des Maximums tief unter Null sinken, so dass es sich alsdann wesentlich um Abnahme der Leitfähigkeit handelt;

2. der Durchgang der Lösung vom festen durch den flüssigen und vom flüssigen durch den kritischen und Dampfzustand keine plötz-

[1]) Es ist leider nicht gesagt, ob die Verhältnisszahlen sich auf Gewicht oder Volumen beziehen. Wahrscheinlich trifft das letztere zu, wie aus einer anderen Arbeit des Herrn Jones zu ersehen ist.

liche Aenderung in der Grösse der Leitfähigkeit herbeiführt. Doch scheint im flüssigen Zustande, sowohl an der Grenze des festen als an der des dampfförmigen (kritischen) eine stärkere Abhängigkeit von der Temperatur zu bestehen, als auf den anderen Seiten dieser Grenzen (fest oder dampfförmig) und in der Mitte des flüssigen Zustandes.

Eine rationellere Formel für die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur, ist für Wasser nach Herrn F. Kohlrausch bereits angegeben. Herr Arrhenius [1]) hat einer anderen Formel eine gewisse theoretische Unterlage verliehen. Die Leitfähigkeit ist durch zwei Factoren bedingt, den Grad der Dissociation und die Beweglichkeit der Ionen, welch letztere von der inneren Reibung der Lösung abhängt. Ich werde seine Ableitung später vorführen. Die Formel selbst lautet:

$$\lambda = A e^{-b\tau}(1 + \alpha\tau).$$

Sie giebt ein Maximum der Leitfähigkeit für

$$\tau = \left(\frac{\alpha}{b} - 1\right)\frac{1}{\alpha} = \frac{1}{b} - \frac{1}{\alpha}.$$

Aus seinen bereits erwähnten Versuchen an unterphosphoriger Säure und Phosphorsäure berechnet er $b = 0{,}00992$, $\alpha = 0{,}01455$ bezw. $b = 0{,}0822$, $\alpha = 0{,}01455$ und erhält damit für die Temperaturen der Maxima 57° und 78°, was mit den beobachteten Temperaturen 54° und 74° gut übereinstimmt. Unter Benutzung anderweitig erhaltener Ergebnisse berechnet er sodann diese Temperatur für eine Reihe von Elektrolyten in Wasser gemäss folgender Zusammenstellung:

Elektrolyt	Gehalt	α	b	τ_{max}
$CHCl_2COOH$	0,2	0,0162	0,0083	81
HF	0,2	0,0162	0,0117	56
C_3H_7COOH	0,2	0,0162	0,0042	195
HNO_3	0,5	0,0157	0,0014	668
$NaOH$	0,5	0,0213	0,0011	852
$^1/_2 CuSO_4$	0,5	0,0256	0,0058	151
KJ	0,5	0,0231	0,0024	391
$NaCl$	0,5	0,0253	$0{,}001_2$	808

Da die kritische Temperatur des Wassers gegen 370° C. beträgt, können die hohen Zahlen bei HNO_3, $NaOH$, KJ und $NaCl$ gegen den Werth der Formel misstrauisch machen. Auch fand Herr Sack, wie bemerkt, die Temperatur des Maximums für $^1{}_2 CuSO_4$ bei etwa 95° statt 151°. In der That soll auch die Arrhenius'sche Formel nach den Herren Hagenbach und Sack nicht geeignet sein, den Gang der Leitfähigkeit mit der Temperatur in weiten Intervallen darzustellen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 114 (1889).

Gleichwohl wird man ihr einen gewissen Werth nicht absprechen dürfen, schon weil ihr wenigstens eine bestimmte, ganz plausible Ansicht zu Grunde liegt.

Die Herren Bousfield und Lowry[1]) haben die Arrhenius'sche Formel erweitert, indem sie schreiben:

$$\lambda = \lambda_0 10^{-a\tau}(1 + b\tau)^n.$$

Geprüft ist sie von ihnen an Natronlauge in stark variirender Concentration und Temperatur. Ich theile, weil es sich um sehr eingehende Untersuchungen handelt, zwei Tabellen mit. Die erste thut die Uebereinstimmung der Ergebnisse bei verschiedenen Temperaturen mit den aus der Formel zu berechnenden Zahlen dar:

Normallösung = 3,85 Gew.-Proc. a = 0,003 182, b = 0,013 56, n = 2,493				Lösung 40,4 Gew.-Proc. a = 0,006 03, b = 0,0248, n = 4,107			
τ	$K = \frac{\lambda}{\lambda_{18^0}}$			τ	$K = \frac{\lambda}{\lambda_{18^0}}$		
° C.	beob.	ber.	Differenz	° C.	beob.	ber.	Differenz
0,8	0,6759	0,6759	0,0000	0,76	0,3004	0,3013	— 0,0009
5,0	0,7519	0,7514	+ 0,0005	4,97	0,4235	0,4242	— 0,0007
10,4	0,8531	0,8539	— 0,0008	10,38	0,6248	0,6254	— 0,0006
18,0	1,0000	1,003	— 0,003	18,0	1,000	1,000	0,000
29,1	1,226	1,228	— 0,002	29,1	1,760	1,754	+ 0,006
40,05	1,453	1,455	— 0,002	40,05	2,762	2,748	+ 0,014
50,15	1,674	1,671	+ 0,003	50,15	3,889	3,884	+ 0,005
59,91	1,875	1,879	— 0,004	59,91	5,176	5,166	+ 0,010
71,37	2,121	2,121	0,000	69,94	6,651	6,649	+ 0,002
80,00	2,303	2,299	+ 0,004	80,00	8,276	8,277	— 0,001
89,89	2,496	2,498	— 0,002	89,89	9,960	9,978	— 0,018
100,2	2,697	2,697	0,000	100,2	11,84	11,83	+ 0,01

Und diese Uebereinstimmung der beobachteten Zahlen mit den berechneten ist zweifellos eine gute. Die folgende Tabelle stellt die Abhängigkeit der Constanten a, b, n der Formel von der Concentration fest:

Dass aus K_{100^0}, berechnet, für b dieselben Zahlen sich ergeben, wie aus K_{50^0} ermittelt, bedeutet eine gewisse Gewähr für die Brauchbarkeit der Formel. Im Uebrigen steigen die Constanten a und n mit wachsender Concentration, woraus folgt, dass die Ionisirung stetig abnimmt, der reciproke Werth, Reibung (die Fluidität) und ihre Abhängigkeit von der Temperatur stetig zunimmt. Die Constante b fällt erst, um dann zu wachsen.

[1]) Phil. Trans. **204**, 253 (1905).

P	$1000\,\eta_{18}$	$a \times 10^5$	n	b			$\tau_{\lambda=0}$	$\tau_{\lambda=max}$
				aus K_{100}	aus K_{50}	Differenz	$-\frac{1}{b}$	
0,0	0,0	0	1,542	0,0269	0,0277	— 0,0008	—	—
3,85	1,000	304	2,347	0,01450	0,01446	+ 0,00004	— 69,06	—
10,56	3,058	362	3,049	0,01200	0,01216	— 0,00016	— 82,10	284
14,96	4,349	397	3,308	0,01241	0,01254	— 0,00013	— 80,16	281
19,96	6,078	443	3,566	0,01359	0,01362	— 0,00003	— 73,45	276
26,68	8,615	506	3,844	0,01635	0,01652	— 0,00017	— 60,85	270
29,76	9,855	538	3,953	0,01788	0,01784	+ 0,00004	— 55,99	263
34,43	11,82	589	4,102	0,02063	0,02054	+ 0,00009	— 48,58	254
39,72	14,17	647	4,252	0,02369	0,02356	+ 0,00013	— 42,30	243
40,40	14,47	655	4,269	0,02416	0,02410	+ 0,00006	— 41,44	242
43,56	15,94	692	4,350	0,02579	0,02578	+ 0,00001	— 38,78	234
46,74	17,46	730	4,426	0,02712	0,02716	— 0,00004	— 36,79	226
49,68	18,90	765	4,492	0,02879	0,02872	+ 0,00007	— 34,78	220

Die beiden letzten Spalten stellen noch die Temperaturen fest, bei denen die Leitfähigkeit verschwindet oder ihren höchsten Werth erreicht. Die ersteren Temperaturen sinken erst mit wachsender Concentration, um dann zu steigen, die letzteren sinken ständig. Welche Realität ihnen zukommen, lässt sich nicht sagen. Doch fällt es jedenfalls auf, dass für die concentrirteste Lösung schon bei etwa 35° unterhalb der tiefsten Beobachtungstemperatur die Leitfähigkeit verschwinden soll. Auch muss es als unerwartet bezeichnet werden, dass gerade den Lösungen geringster Concentration die tiefsten Temperaturen verschwindender Leitfähigkeit zukommen, während diese doch zuerst die Fluidität verlieren. Man wäre eigentlich anzunehmen geneigt, dass die betreffenden Temperaturen den zuerst einzuschlagenen Gang beibehalten müssen. Und darin spricht sich freilich der Charakter der Formel lediglich als einer Interpolationsformel aus.

Soweit die Dissociation in Frage kommt, mag die Arrhenius'sche Formel für die Abhängigkeit von der Temperatur zutreffend sein. Hinsichtlich der Reibung werden wir im nächsten Abschnitt sehen, dass eine rationellere Darstellung geboten wäre durch die Function

$$\frac{1}{\alpha \frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_1} + \beta\vartheta},$$

woselbst ϑ' die kritische Temperatur der Lösung bedeutet, ϑ_1 die Erstarrungstemperatur, vielleicht auch die absolute Temperatur 0° und α und β Constanten (in Bezug auf die Temperatur) sind. In nicht zu grosser Nähe der kritischen Temperatur darf man das mit β multipli-

cirte Glied fortlassen, weil β gegen α nicht bedeutend ist. Alsdann wäre also

$$\lambda = \lambda_0 10^{-\alpha\tau} \frac{\tau - \tau_1}{\tau' - \tau}.$$

Ueber die Abhängigkeit der Leitfähigkeit der Lösungen vom Drucke liegen mehrere Versuchsreihen vor.

Eine Reihe rührt von Herrn Fanjung[1]) her, umfasst Drucke von 1 bis 260 Atm. und bezieht sich auf verdünnte wässerige Lösungen von Salzsäure und einer Reihe organischer Säuren und deren Natriumsalze. In allen Fällen zeigte sich ein stetes Anwachsen der Leitfähigkeit mit steigendem Druck, und zwar diesem fast proportional, doch nach oben hin mit Neigung zur Abnahme des Anwachsens. Die Stärke des Anwachsens nahm in einzelnen Fällen mit der Verdünnung zu, in anderen ab. Salzsäure und die Salzlösungen zeigten die geringste Aenderung des Leitvermögens, Apfelsäure, Ameisensäure und Propionsäure die grösste.

Setzt man

$$\mu = \mu' + ap, \quad \mu = \mu'(1 + a'p)$$

und rechnet p in Atmosphären, so war der Coëfficient a bezw. a' durchschnittlich bei etwa 15° C.:

Substanz	a				a'			
	$10^{-3}\varphi = 4$	$10^{-3}\varphi = 16$	$10^{-3}\varphi = 256$	$10^{-3}\varphi = 1024$	$10^{-3}\varphi = 4$	$10^{-3}\varphi = 16$	$10^{-3}\varphi = 256$	$10^{-3}\varphi = 1024$
Ameisensäure . .	0,003	0,0065	0,0231	—	0,00030	0,00033	0,00033	—
Essigsäure	0,001	0,0021	0,0083	—	0,00031	0,00038	0,00040	—
Propionsäure . . .	—	0,0041	0,0155	—	—	0,00088	0,00083	—
Buttersäure . . .	0,0008	0,0022	0,0100	—	0,00033	0,00044	0,00056	—
Milchsäure	0,003	—	—	0,0350	0,00042	—	—	0,00035
Isobuttersäure . .	0,0021	0,0045	0,0162	—	0,00088	0,00092	0,00086	—
Bernsteinsäure . .	—	0,0040	0,0120	—	—	0,00040	0,00031	—
Apfelsäure	0,0105	0,0360	0,0650	—	0,00085	0,00077	0,00075	—

Deutlich tritt das Anwachsen des absoluten und zum Theil auch des relativen Druckcoëfficienten mit der Verdünnung zu Tage. Es sind aber hinsichtlich des relativen Druckcoëfficienten zwei Gruppen in den Elektrolyten zu unterscheiden: Ameisensäure, Essigsäure, Buttersäure, Milchsäure, Bernsteinsäure geben im Durchschnitt für $a' \times 10^5$ die Werthe 32, 36, 44, 39, 36; Propionsäure, Isobuttersäure, Apfelsäure dagegen 86, 89, 79. Die Zahlen sind stark verschieden und ihr Gang bei verschiedenen Verdünnungen ist entgegengerichtet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 673 (1894).

Eingehende Untersuchungen verdanken wir Herrn Tammann[1]). Im Verein mit Herrn Bogojawlensky bestimmte er den Druckeinfluss bei 0° C. auf die Leitfähigkeit von Wasser und von wässerigen Lösungen bis zu Drucken von nahezu 500 Atm. Bei Wasser erwies sich dieser Einfluss als stark abhängig von dem Grade seiner Reinheit, und zwar nahm er mit wachsender Reinheit ab; wenn die Leitfähigkeit in Folge grösserer Reinheit auf etwa die Hälfte fiel, verringerte sich auch dieser Einfluss um etwa die Hälfte bis ein Drittel. Für Lösungen stieg der Einfluss des Druckes bei einigen Elektrolyten an mit wachsender Verdünnung, bei anderen dagegen nahm er ab. Zwei typische Beispiele sollen dieses erläutern. Die erste Spalte enthält die Drucke p in Drucken des kg auf 1 qcm, die folgenden Spalten geben die zugehörigen Werthe für $q = 100 \frac{\varkappa_p - \varkappa_{p=1}}{\varkappa_{p=1}}$.

p	Salzsäure				Ammoniakhydroxyd		
	$10^{-3}\varphi = 500$	$10^{-3}\varphi = 1000$	$10^{-3}\varphi = 5000$	$10^{-3}\varphi = 50\,000$	$10^{-3}\varphi = 100$	$10^{-3}\varphi = 1000$	$10^{-3}\varphi = 10\,000$
1	—	—	—	—	—	—	—
100	2,11	1,94	2,43	5,87	7,19	7,24	5,35
200	4,00	3,87	5,15	11,30	14,84	15,19	10,14
300	5,86	5,72	8,05	16,40	22,46	20,56	14,13
400	7,56	6,74	10,5	21,74	30,56	28,34	17,99
500	9,46	9,33	12,9	26,99	38,80	34,98	21,68

Man sollte annehmen, dass der Druckeinfluss mit wachsender Verdünnung der Lösung sich dem auf die Leitfähigkeit des Wassers nähert, also die Zahlen ungefähr von der Grössenordnung sind, die für Salzsäurelösungen bei $10^{-3}\varphi = 50\,000$ sich angegeben finden. Allein schon die Zahlen für Ammoniakhydroxyd bei $10^{-3}\varphi = 10\,000$ zeigen sich kleiner als die für Salzsäure bei $10^{-3}\varphi = 50\,000$ verzeichneten. Noch geringfügigere Zahlen finden sich für Ferrocyankalium:

$10^{-3}\varphi$	$p = 1$	100	200	300	400	$500 = p$
1	—	2,47	5,30	6,94	8,98	10,96
10	—	1,61	3,25	4,04	6,50	8,26
100	—	1,61	3,25	4,04	6,50	8,26

Wie das zu verstehen ist, vermag ich nicht zu sagen.

Im Uebrigen nimmt der Einfluss des Druckes mit wachsendem Druck bald zu, bald ab, und zwar nicht bloss je nach dem Elektrolyt, sondern auch für das gleiche Elektrolyt je nach der Concentration.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 457 ff. (1898), woselbst auch Literatur.

Später hat Herr Tammann[1]) allein noch entsprechende Beobachtungen bis zu Drucken in der Nähe von 4000 Atm. ausgeführt, und zwar für Chlornatrium und Essigsäure und bei Temperaturen in der Nähe von 0, 20, 40° C. In allen Fällen nahm der Einfluss des Druckes ab mit wachsender Temperatur. Ferner lässt bei Chlornatriumlösung der Gang der Ergebnisse sogar schliessen, dass mit steigendem Druck und steigender Temperatur der Sinn des Einflusses des Druckes sich allmählich ins entgegengesetzte wandelt. Die erhaltenen Zahlen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, ausser den Drucken sind die Verhältnisse $\frac{\sigma_p}{\sigma_{p=1}}$ der Widerstände angegeben. Die Verdünnung war in allen Fällen $10^{-3}\varphi = 10$:

p	Chlornatrium			Essigsäure		
	$t = 0{,}06°$ C.	$t = 20{,}05°$ C.	$t = 40{,}07°$ C.	$t = 0{,}11°$ C.	$t = 20{,}14°$ C.	$t = 40{,}07°$ C.
1	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
500	0,925	0,956	0,973	0,855	0,855	0,862
1000	0,889	0,932	0,958	0,734	0,738	0,742
1500	0,869	0,918	0,949	0,644	0,650	0,653
2000	0,858	0,912	0,943	0,582	0,582	0,588
2500	0,854	0,910	0,944	0,526	0,526	0,532
3000	0,855	0,910	0,947	0,487	0,487	0,490
3500	0,857	0,912	0,952	0,460	0,447	0,454
4000	0,858	0,915	0,956	0,430	0,410	0,420

Ueber die Leitfähigkeit der Gemische von Elektrolyten lässt sich im voraus nichts aussagen, da hier vieles sowohl von der physikalischen, wie von der chemischen Einwirkung der Elektrolyte auf einander abhängt. Ich werde hierüber später im Zusammenhang mit den theoretischen Erörterungen sprechen.

Zum Schlusse dieses Abschnittes habe ich noch einige Regeln zu behandeln, die von Herrn Ostwald aufgefunden sind, und die man bisher nur als reine Erfahrungsregeln zu geben vermag. Herr Ostwald[2]) ermittelt, dass der Unterschied der Leitfähigkeit der Salze in Wasser bei hoher Verdünnung gegen die Leitfähigkeit bei geringer mit der Basicität der betreffenden Säure bezw. der Säurigkeit — sit venia verbo — der betreffenden Base anwächst. Nimmt man als Maass den Unterschied zwischen den Werthen des λ bei $10^{-3}\varphi = 1024$ und $10^{-3}\varphi = 32$, so beträgt er bei den Salzen einbasischer Säuren zwischen 9 und 15, bei denen zweibasischer dagegen fast das doppelte und noch mehr bei Säuren noch höherer Basicität. Ich führe einige Beispiele an, indem

[1]) Wied. Ann. 69, 767 (1899). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 105 (1887).

ich die betreffenden Zahlen nach dem so oft erwähnten Werke von F. Kohlrausch und Holborn berechne. Die Temperatur ist 25°C. Die Zahlen sind $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$:

KCl 13,4	NaCl 12,7	RbCl 13,0	TlF 14,2
$KClO_3$ 12,6	$NaClO_3$ . . . 11,0	CsCl 14,1	$TlNO_3$ 13,9
$KClO_4$ 12,5	$NaClO_4$ . . . 12,3	LiCl 12,3	$TlClO_3$ . . . 11,8
KBr 13,3	NaBr 12,8	$LiClO_3$ . . . 10,3	$TlClO_4$ . . . 14,4
$KBrO_3$ . . . 11,9	NaJ 14,3	$LiClO_4$ . . . 11,6	NH_4N_3 . . . 9,9
KJ 13,0	$NaJO_3$ 10,9	$LiMnO_4$ . . . 14,3	
KJO_3 11,9	NaH_4JO_6 . . 11,2	LiJ 10,7	
KNO_3 13,8	NaFl 11,0	$LiNO_3$ 10,8	
KNO_2 19,2	$NaNO_3$ . . . 11,9		

In dem Heer der organischen Natriumsalze und vieler anderer organischer Salze liegt die entsprechende Zahl für einwerthige Säuren zwischen 9 und 14. Kurz, wenn die Grösse der Zahl sich auch nach dem Salze selbst richtet, so ist doch die Grössenordnung immer die gleiche. Ausnahmen kommen vor, jedoch vereinzelt; so zeigt das Aethylendiaminmonochlorhydrid die abnorm hohe Zahl 44,9.

Für mehrwertige Säuren dagegen haben wir:

$\frac{1}{2}K_2SO_4$ . . 24,8	$\frac{1}{2}Na_2H_3JO_6$. 33,6	$\frac{1}{2}Tl_2HAsO_4$. 11,1	$\frac{1}{2}Ba(MnO_4)_2$ 21,0
$\frac{1}{2}K_2CrO_4$ . . 20,8	$\frac{1}{2}Na_2HPO_4$. 15,6	$\frac{1}{2}Tl_2SO_4$ . . 33,3	$\frac{1}{2}Ba(SO_3)_2$. 48,3
$\frac{1}{2}K_2Cr_2O_7$ . . 7,6	$\frac{1}{2}Na_2MoO_4$. 20,3	$\frac{1}{2}Tl_2S_2O_6$ . . 38,9	$\frac{1}{2}BaH_4(PO_4)_2$ 19,9
$\frac{1}{2}K_2SO_3$. . . 24,2	$\frac{1}{2}Na_2SeO_4$. 20,3	$\frac{1}{2}Tl_2SeO_4$ . . 31,0	$\frac{1}{2}PbCl_2$ . . . 42,1
$\frac{1}{2}K_2PtCl_6$ . . 21,3	$\frac{1}{2}Na_2HAsO_4$. 18,0	$\frac{1}{2}Tl_2SeO_3$ . . 47,8	$\frac{1}{2}Pb(NO_3)_2$. 27,6
$\frac{1}{2}K_2S_2O_8$ . . 26,8	$\frac{1}{2}Na_2B_4O_7$. 14,4	$\frac{1}{2}Tl_2CO_3$ . . 49,9	$\frac{1}{2}NiCl_2$ . . . 19,9
$\frac{1}{2}K_2Hg(SO_3)_2$ 23,4	$\frac{1}{2}Na_2B_2O_4$. 15,6	$\frac{1}{2}MgCl_2$ . . 19,2	$\frac{1}{2}Ni(NO_3)_2$. 20,1
$\frac{1}{3}K_3Fe(CN)_6$ 33,9	$\frac{1}{2}Na_2SO_3$ . . 20,1	$\frac{1}{2}MgBr_2$ . . 19,2	$\frac{1}{2}NiSO_4$ . . 50,8
$\frac{1}{3}K_3Cr(CN)_6$ 32,4	$\frac{1}{2}Na_2Hg(SO_3)_2$ 22,0	$\frac{1}{2}Mg(NO_3)_2$. 21,0	$\frac{1}{2}CoCl_2$ . . . 19,4
$\frac{1}{4}K_4Fe(CN)_6$ 47,1	$\frac{1}{2}Na_2Pt(CN)_4$ 19,8	$\frac{1}{2}Mg(JO_3)_2$. 20,9	$\frac{1}{2}Co(NO_3)_2$. 18,8
	$\frac{1}{2}NaKSO_3$. 20,3	$\frac{1}{2}MgSO_4$ . . 43,9	$\frac{1}{2}CoSO_4$ . . 48,7
	$\frac{1}{3}Na_4H_2JO_6$. 20,3	$\frac{1}{2}MgSeO_4$ . . 39,9	$\frac{1}{2}Cu(NO_3)_2$. 17,3
	$\frac{1}{3}Na_3PO_4$ . . 17,9	$\frac{1}{2}MgCrO_4$ . . 38,4	$\frac{1}{4}(NH_3)_6PtCl_4$ 55
	$\frac{1}{3}Na_3AsO_3$ (—3,9?)	$\frac{1}{2}MgS_2O_3$ . . 41,1	$\frac{1}{6}Al_2(SO_4)_3$. 56,1
	$\frac{1}{3}Na_3AsO_4$. 25,4	$\frac{1}{2}MgPt(CN)_4$ 38,5	$\frac{1}{6}Cr_2(SO_4)_3$. 60,7
	$\frac{1}{4}Na_4P_2O_7$. 38,2	$\frac{1}{4}Mg_2Fe(CN)_6$ 57,8	
	$\frac{1}{5}Na_5JO_6$ . . 14,6		

Durchnittlich steigt also bei diesen unorganischen Salzen in der That die Leitfähigkeitsdifferenz mit der Werthigkeit der Säure. Indessen ist hier die Regelmässigkeit nicht so gross wie bei den einwerthigen Salzen. So liegt die Differenz für zweiwerthige Säuren zwischen 7,6 und 50,8, wenn auch die Zahlen zwischen 20 und 30 überwiegen. Auffallend kleine Zahlen geben die Arsensalze, Borsalze, dann die Phosphorsalze und die Salpetersalze, auffallend hohe die Schwefelsalze. Doch finden sich immer Ausnahmen; die Zahlen für die Sulfate liegen z. B. zwischen 24,8 und 50,8. Kobaltchlorid giebt 19,4, aber Bleichlorid 42,1, für Kupfernitrat findet sich 17,3, für Bleinitrat

27,6. Auch kommen Zahlen vor, die selbst unter diejenigen für die einwerthigen Salze sinken, wie bei $^1/_2 K_2 Cr_3 O_7$ mit 7,6, bei $^1/_3 Na_3 AsO_4$ gar mit — 3,9! Das fünfwerthige $Na_5 JO_6$ giebt nur 14,6 u. s. f.

Besser entsprechen der Regel die organischen Salze mehrwerthiger organischer Säuren. Ich verweise auf die Zusammenstellung des Herrn Bredig[1]). Bei 27 Dinatriumsalzen liegt die Differenz zwischen 17 und 22, bei 5 dreiwerthigen Trinatriumsalzen zwischen 30 und 33, bei 4 Tetranatriumsalzen zwischen 38 und 43, ein fünfwerthiges Natriumsalz, $^1/_5 Na_5 C_5 NC_5 O_{10}$, giebt 54, für ein sechswerthiges $^1/_6 Na_6 C_6 C_6 O_2$ folgt 58.

Ueberhaupt scheint die Ostwald'sche Regel auf organische Salze eher Anwendung zu finden als auf anorganische. Sie gilt dort auch für die Salze organischer Basen, wofür Herr Bredig an 90 Beispiele anführt[2]).

Hiernach hat Herr Ostwald die Ansicht ausgesprochen, dass für gleiche Aenderungen der Concentration die Aequivalentleitfähigkeiten der Salze durchschnittlich proportional dem Producte der Elektrovalenzen ihrer Säure und ihrer Base sich ändern, so dass man hätte

$$4) \qquad \frac{\Delta \lambda}{\Delta \varphi} = C \varepsilon_s \varepsilon_b,$$

woselbst ε_s die Werthigkeit der Säure, ε_b die der Base des Salzes bedeuten würde. Die Grösse C wird im Allgemeinen eine Function der Verdünnung sein. Für eine constante Verdünnungsdifferenz — etwa die zu Grunde gelegte $10^{-3}\varphi = 1024 - 10^{-3}\varphi = 32$ — wäre sonach

$$5) \qquad \lambda_{1024} - \lambda_{32} = C' \varepsilon_s \varepsilon_b,$$

und diese Gleichung stimmt ungefähr, da die $\lambda_{1024} - \lambda_{32}$, wie die obigen Angaben darthun, durchschnittlich fast proportional sowohl der Werthigkeit der Säure ansteigen als auch derjenigen der Base.

Wenn man für die höchste Verdünnung $\varphi = \infty$ ansetzt, erhielte man

$$6) \qquad \lambda_\infty - \lambda_\varphi = C' \varepsilon_s \varepsilon_b,$$

woselbst dann C' allein von φ abhinge. Diese Gleichung kann benutzt werden, um die unmittelbar nicht beobachtbare, sondern nur durch Extrapolation zu erschliessende Grösse λ_∞, die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung, zu ermitteln. Herr Ostwald zeigte die Anwendung dieser Formel. Herr Bredig[3]) hat dann unter Zusammenfassung alles seiner Zeit bekannten Materials eine Tabelle für die Werthe der Grösse C' abgeleitet bei verschiedenen ε und verschiedenen φ. Ich führe sie hier an. Die Zahlen gelten, wenn λ in reciproken Quecksilbereinheiten und bei 25° C. ausgedrückt wird:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 222 (1894), woselbst auch Literatur. — [2]) Vergl. auch die Untersuchungen des Herrn Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 529 (1887); 2, 49 (1888). — [3]) Ibid. 13, 198 (1894).

Werthigkeit ε_a ε_b	Verdünnung $10^{-3}\varphi$					
	32	64	128	256	512	1024
	C'					
1	14	11	8	6	4	3
2	(25)	21	16	12	8	6
3	(37)	30	23	17	12	8
4	(52)	42	31	23	16	10
5	(62)	53	39	29	21	13
6	(71)	(60)	48	36	25	16

So wäre für $^1/_2 Na_2SO_4$ aus dem Werthe $\lambda_{128} = 107$ nach obiger Tabelle, weil hier $\varepsilon_a = 2$, $\varepsilon_b = 1$ ist, für dieses Salz $\lambda_\infty = 107 + 16 = 123$. Der durch Extrapolation aus Beobachtungen für sehr hohe Verdünnungen gefundene Werth hatte den gleichen Betrag. Herr Bredig weist an einer erheblichen Zahl von Beispielen die Brauchbarkeit seiner Tabelle nach. Indessen darf nicht vergessen werden, dass, da es sich nur um ein Durchschnittsgesetz handelt, man auf diese Weise auch nur zu Näherungswerthen für λ_∞ gelangen kann, die im besonderen Falle um so unsicherer sein werden, bei je geringerer Verdünnung der Ausgangswerth des λ liegt. Auch gilt die Ostwald'sche Regel nicht, wenn das Elektrolyt in der Lösung Umsetzungen erfährt, also nicht z. B. bei Hydrolyse und bei Zersetzungen, die den Charakter des Salzes ändern, und auch nicht bei stufenweiser Dissociation.

c) Theorie der Ionenleitung. Ionenwanderung.

Wird ein elektrischer Strom durch einen Metalldraht geschlossen, so breitet sich auf der Oberfläche des Drahtes eine Schicht freier ruhender Elektricität aus, die vom positiven Batteriepol zum negativen reicht und von jenem, positiv beginnend, allmählich positiv abnimmt, durch Null geht und nach dem negativen Pol hin bis zu diesem negativ ansteigt. Im Innern des Drahtes ist freie Elektricität nicht vorhanden; dort können wir uns bildlich nur vorstellen, dass ein positiver Strom Elektricität nach der einen, ein negativer, gleich starker nach der entgegengesetzten Richtung fliesst, indem sich beide Ströme zugleich völlig durchdringen und elektrisch neutralisiren. An jeder Stelle im Innern des Drahtes ist dann in jedem Moment ebenso viel positive Elektricität vorhanden als negative, und das bedeutet eben, dass dort freie Elektricität nicht besteht. In der That begiebt sich jede freie Elektricität eines Leiters sofort an dessen Oberfläche, im Innern vermag sie als solche nicht zu verbleiben. Die freie Elektricität der Oberfläche hat ein längs des Drahtes variirendes Potential und treibt die Gegenströme im Innern gemäss dem Ohm-Kirchhoff'schen Gesetze. Die Strom-

stärke ist gleich der absoluten Summe der Stärke des positiven und des negativen Stromes; werden diese absolut durch i_+, i_- bezeichnet, so ist

$$i = i_+ + i_-.$$

Als Stromrichtung nehmen wir ausserhalb des Elements (oder einer elektrolytischen Zelle) die Richtung des Stromes von der Kathode zur Anode, also vom negativen Pol zum positiven, innerhalb des Elements (oder einer elektrolytischen Zelle) demnach die desjenigen von der Anode zur Kathode, vom positiven Pol zum negativen.

Dieses sei zur bequemeren Anknüpfung des Folgenden vorausgeschickt. Wir ersetzen nun den Draht durch einen mit einem Elektrolyt getränkten Faden. Dann wirken die elektrischen Kräfte der Pole auf die freien Ionen, und sammeln die positiven und die negativen bis zu einem gewissen Grade, so dass hier mehr positive, dort mehr negative Ionen vorhanden sind. Alsbald müssen sich diese so frei gewordenen Ionen an die Oberfläche des Fadens begeben, und sie ordnen sich dort in derselben Weise, wie bei dem Metalldraht die freie positive und negative Elektricität es hat thun müssen; sie vertreten mit ihren Ladungen die freien Elektricitäten. Diese Entsendung freier Ionen an die Oberfläche und Ordnung nach elektrostatischen Gesetzen scheint mit ganz ausserordentlicher Geschwindigkeit zu geschehen, denn der Strom kann nicht eher seine Bewegung beginnen, als bis dieses erfolgt ist, und wir sehen gleichwohl, dass der Strom sofort einsetzt, sobald die Verbindung der Pole durch den Faden erfolgt ist. Wir haben hiernach auch bei elektrolytischen Zellen rings auf der freien Oberfläche des Elektrolyts freie geladene Ionen zu erwarten, mit Anionen auf Seite der Anode beginnend, mit Kationen auf Seite der Kathode endend. Die Anionen nehmen von der Anode nach der Kathode zu ab, bis sie dort verschwinden, ebenso die Kationen von der Kathode nach der Anode zu, bis auch sie dort nicht zu merken sind. Es ist von hohem Interesse, dass solche materielle Sonderwesen an der Oberfläche, also fast greifbar, vorhanden sein und sich sogar überdecken sollen. Als materielle Theilmolekel sind sie nicht nachweisbar, gleichwohl müssen sie dort bestehen, wenn anders in Elektrolyten die Elektricitäten durchaus der Ionen als Träger bedürfen, denn die Oberfläche des Fadens oder der elektrolytischen Zelle zeigt sich gerade so elektroskopisch elektrisch wie der Draht, der die Pole verband; es besteht in dieser Beziehung gar kein Unterschied zwischen Elektrolyt und Metall.

Die Elektroden selbst sehen wir, wie bemerkt, ebenfalls als geladen an, die Anode positiv, die Kathode negativ. Jeder von ihnen gegenüber bilden Ionen des Elektrolyts eine entsprechende, entgegengesetzt geladene Schicht, also an der Anode aus Anionen (negativen Ionen), an der Kathode aus Kationen (positiven Ionen) bestehend. Jede Elektrode mit ihrer zugehörigen Ionenschicht — Anode | Anionenschicht.

Kathode|Kationenschicht — bildet so einen Condensator, wie es die Contacttheorie darthut (Bd. 3, 1, S. 420 ff.).

Ist die Ordnung der freien Elektricitäten eingetreten, so beginnt die eigentliche Stromleitung, wie schon S. 495 kurz beschrieben. Die die Ionen treibende Kraft wird von den freien Ladungen der freien Ionen auf der Oberfläche des Elektrolyts ausgeübt, die Elektroden wirken dabei nicht mit, weil ja die Kräfte, durch die der anliegenden, entgegengesetzt geladenen Ionenschichten neutralisirt sind. Die Kationen des Elektrolyts gelangen an die Kationenschicht, durch diese Kraft bewegt. Dort verstärken sie die positive Ladung. Dadurch wird in der Kathode negative Elektricität angezogen, positive zurückgetrieben, erstere verbindet sich mit der gleich grossen Menge positiver Elektricität der ihr anliegenden Kationenschicht, diese wird dadurch unelektrisch und kann nun als Gas aufsteigen oder sich chemisch oder physikalisch bethätigen, an ihre Stelle rückt die angekommene Schicht Kationen. Die in der Kathode zurückgebliebene Elektricität aber fliesst mittlerweile durch den äusseren Stromkreis in Richtung zur Anode. An dieser findet der gleiche Vorgang statt, negativ geladene Anionen gelangen dort, von der bezeichneten elektrischen Kraft getrieben, an, sie verstärken die Ladung der Anionenschicht gegenüber der Anode, dadurch wird in dieser durch Influenz positive Elektricität angezogen, negative zurückgetrieben. Jene verbindet sich mit der der Anionenschicht, die so ihre Elektricität verliert und zu physikalischen und chemischen Bethätigungen frei wird. An ihre Stelle rückt die neu angekommene Anionenschicht, die zurückgetriebene negative Elektricität in der Anode aber strömt im äusseren Kreise von der Anode zur Kathode, um mit der ihr von der Kathode entgegenkommenden den äusseren Stromkreis zu bilden. So wiederholt sich das Spiel ständig und stetig an Anode und Kathode. Und indem wir von den Einzelheiten absehen, können wir wie früher sagen: im Innern des Elektrolyts führen stetig Kationen positive Elektricität zur Kathode, Anionen in entgegengesetzter Richtung negative zur Anode, beide Ionenströme zusammen bilden den Gesammtstrom innerhalb des Elektrolyts.

Machen wir uns auch noch die Verhältnisse klar, wenn der Strom unterbrochen oder aufgehoben wird.

Wenn der Strom in einem metallischen Kreise an irgend einer Stelle unterbrochen wird, etwa indem man den Draht durchschneidet, so bleiben die freien Elektricitäten der Oberflächen auf den mit den Polen verbundenen Drahtstücken, nur dass jetzt andere Vertheilung eintritt. Diese stellt sich her durch Bewegung der freien Elektricitäten, zum Theil — solange die Drahtstücke an der Unterbrechungsstelle einander noch nahe genug sind — unmittelbar von Drahtstück zu Drahtstück über die Unterbrechungsstelle hinweg, zum Theil durch die Stromquelle hindurch. Nehmen wir der Einfachheit halber eine Dynamomaschine als Stromquelle, so wird also diese ganze letztere Bewegung

durch Metall gehen. Unterbrechen wir nicht nur den Stromkreis, sondern heben den Strom überhaupt auf, indem wir die Maschine anhalten, so fliessen die freien Elektricitäten im Drahte und durch die Stromquelle in einander und neutralisiren sich vollständig.

Nun sei im äusseren Stromkreise eine elektrolytische Zelle vorhanden. Unterbrechen wir jetzt die äussere Leitung, ohne die Maschine anzuhalten, so muss freie Ladung auf der Oberfläche auch der Zelle bestehen bleiben. Neue Vertheilung tritt jedoch auch hier ein, und man muss annehmen, dass dieses durch Bewegung der Oberflächenionen, und zwar längs der Oberfläche, geschieht. Diese Bewegung geht wie die Stromleitung durch die Ionen vor sich, und es kann sein, dass sich an den Elektroden, wo sie die Oberfläche des Elektrolyts treffen, unelektrische Ionen abscheiden, aber es müssen elektrische freie Ionen verbleiben. Wird dagegen der Strom ganz aufgehoben, indem man die Maschine anhält, so müssen die freien Oberflächenionen als solche überhaupt verschwinden. Als Träger von freien Ladungen können sie sich nicht in das Innere des Elektrolyts, woher sie an die Oberfläche gekommen sind, zurückbegeben. Also wird auch in diesem Falle ein Wandern längs der Oberfläche nach der einen und anderen Richtung zu den Elektroden und ein Abscheiden von unelektrischen Ionen daselbst stattfinden. Von den besonderen Verhältnissen, die durch den noch vorhandenen Contact zwischen den Elektroden und dem Elektrolyt hervorgerufen werden, ist dabei abgesehen. Zu allen diesen Vorgängen ist Zeit nötig, bei Metallen ist diese Zeit sehr kurz, bei Elektrolyten müsste sie von ziemlicher Dauer sein, da, wie wir noch sehen werden, die Ionen sehr langsam wandern. Dem steht nichts im Wege, da ja die Zielpunkte der Bewegung, die Elektroden, vorhanden sind.

Wir wollen aber jetzt die Aufhebung des Stromes in besonderer Weise vornehmen, nämlich durch Ausschalten, und zwar erst an einem metallischen Stromkreise. Die Drähte eines solchen Kreises sollen durch Gleitcontacte beiderseits mit einem aus demselben Material bestehenden Metallstück in Verbindung stehen. Die Oberfläche dieses Stückes ist statisch geladen, ziehen wir die Contacte allmählich nach den Enden des Stückes hin, so ordnet sich die Ladung dieses Stückes stetig neu. Sobald die Contacte das Stück zu verlassen beginnen, tritt Neutralisirung der Elektricitäten im Stück selbst und vom Stück zu den Contacten hin ein. Auf den genauen, sehr complicirten Vorgang dabei kommt es hier nicht an, nur auf den Erfolg. Haben die Contacte das Stück ganz verlassen, so erweist sich dieses Stück als ladungslos. Also ein Theil der Elektricität des Stückes hat sich durch Bewegung längs der Oberfläche in ihm selbst ausgeglichen, ein anderer durch Uebergang zu den Contacten. In welchem Verhältniss diese beiden Teile zu einander stehen, hängt von vielen äusseren Umständen ab, z. B. auch von der Art, wie die Abschaltung der Contacte vom Metallstück erfolgt ist, ob gerade oder schräg, durch Abheben oder Abziehen, rasch oder lang-

sam u. s. f. Dabei haben sich, worauf noch hinzuweisen ist, diejenigen Partien der Contacte, welche vorher mit dem Metallstück in Berührung waren und darum keine freie Ladung besassen, mit solcher Ladung bedeckt. Diese Ladung stammt aber wesentlich aus dem übrigen Theile des Stromkreises, das Metallstück kann dazu nur sehr wenig geliefert haben.

Gehen wir nun zu der elektrolytischen Zelle über, so sind die Elektroden die Contactstücke. Wir heben also diese aus dem Elektrolyt allmählich heraus. Dabei wächst der Widerstand der Zelle, worauf die Betrachtung sich aber nicht richtet. In dem Maasse, wie die Elektroden aus der Flüssigkeit emportauchen, bedecken sie sich mit freier Elektricität. Kommen sie völlig trocken heraus, so handelt es sich um gewöhnliche metallische Ladung, gegebenenfalls durch freie Elektronen. Führen sie eine Flüssigkeitsschicht durch Adhäsion mit, so wird die freie Ladung an Ionen gebunden sein. Weder die eine noch die andere Ladung kann von der freien Ladung der Oberfläche der Elektrolyten herrühren, denn auf diesen bleibt die Potentialvertheilung fast genau erhalten, solange auch nur ein Streifen von den Elektroden sich innerhalb der Flüssigkeit befindet. Die Aenderung dieser Vertheilung, nämlich der Uebergang zur Neutralisirung, beginnt bemerkenswerth zu werden, erst wenn die Elektroden fast bis zum Verlassen der Flüssigkeit herausgezogen sind, und verläuft dann äusserst intensiv auf der kurzen Strecke bis zum völligen Emportauchen dieser Elektroden. Die freie Ladung der Elektroden ist also durch den Einfluss des übrigen Stromkreises entstanden, bei trockenen Elektroden unmittelbar, bei nassen mittelbar durch Heraustreiben von Ionen aus dem Innern der Flüssigkeitsschicht, die von den Elektroden mitgenommen ist, an ihre Oberfläche. Das letztere nun ist nicht leicht vorstellbar. Die ganze Schicht hätte erstens geladene Ionen einer Art, die an das Metall der betreffenden Elektrode anliegen, und mit der Ladung daselbst die schon erwähnte elektrische Contactdoppelschicht bildet. Zweitens besässe sie auch auf ihrer Oberfläche freie geladene Ionen wesentlich einer Art, und zwar, wie leicht zu sehen, von der gleichen Art wie die Ionen an der Elektrode. Drittens befänden sich zwischen diesen beiden Ionenlagen im Ueberschuss Ionen der zweiten Art. Die Schicht verhält sich also so, als wenn sie aus drei Lagen Elektricität bestände, zwei gleichnamigen Lagen und dazwischen eine ihnen ungleichnamige Lage. Wenn man sich die Schicht sehr dünn vorstellt — und sie könnte vielleicht hinlänglich dünn gemacht werden —, ist es schwer, einen solchen Zustand als möglich anzunehmen. Gleichwohl geben Elektrode und Schicht zusammen, beide mit sogar fünf Lagen Elektricität, ein System, dass sich genau so verhält, wie ein einheitliches Metallstück als Elektrode.

An der Oberfläche beginnen die Aenderungen unmittelbar, wenn die Elektroden das Elektrolyt verlassen. Ausgleichung der Elektrici-

täten innerhalb der Oberfläche selbst, sind hier wohl ausgeschlossen, wenigstens glaube ich nicht, dass sie jemand annehmen möchte. Die entgegengesetzt geladenen Ionen müssten sich dann chemisch verbinden, und die chemische Affinität soll ja gerade durch die Ladungen gesättigt sein. In das Innere des Elektrolyts vermögen sich die Ionen, wie schon bemerkt, auch nicht zu begeben. Also bleibt abermals nur Wandern zu den Elektroden im letzten Moment übrig. Was wird aber aus den Oberflächenionen, wenn — was doch durchaus vorstellbar ist — das Herausziehen der Elektroden so rasch geschieht, dass diese Ionen keine Zeit haben, die Wege zu den Elektroden zurückzulegen? Soll man sagen, ein so rasches Herausziehen sei nicht möglich, es würde unendliche Kräfte erfordern? Unendlich ist doch hier nur im Sinne des sehr gross zu verstehen.

Indessen nützt es nicht, Fragen zu stellen. Es fehlt bei Elektrolyten jede Erfahrung über die Vorgänge beim Beginn der Strombewegung und bei dem Ende; nur die stationären Verhältnisse sind untersucht, und von den variablen lediglich solche, die sich auf die eigentliche Stromleitung beziehen. Und da ist es allerdings sehr merkwürdig, dass trotz der so ausserordentlichen Verschiedenheit in dem Transport der Elektricität, der zwischen Metallen und Elektrolyten bestehen soll, so gar keine Verschiedenheiten im elektrischen Ergebniss bisher haben nachgewiesen werden können, selbst wenn die Veränderungen noch so rasch auf einander folgten. Wie aber bei so schnell wechselnden Strömen, die z. B. Herr Nernst[1]) angewendet hat, die Ionen auf der Oberfläche so momentan ihre Vertheilung ändern sollen, wie die Ionen im Innern, trotz der Trägheit, die sie als Massen doch besitzen, so momentan sogar ihre Bewegungsrichtung verkehren sollen, dass dem Ohm'schen Gesetze in keiner Weise widersprochen wird, ist recht schwer zu begreifen. Die Elektrolyse braucht sicher Zeit, denn sie wird ja durch raschen Stromwechsel aufgehoben. Warum nicht auch die Ionenleitung? Denn abgesehen von dem Mehrbedarf an Kraft, den die Elektrolyse erfordert, sind ja die Vorgänge der elektrolytischen Abscheidung der Ionen an den Elektroden und der Abscheidung durch Leitung gar nicht von einander verschieden. Man kann sich nicht einmal bei der Elektrolyse darauf berufen, dass die Trennung der Ionen von einander Zeit erfordere, denn da es sich immer nur um Trennung handelt, ob der Strom die eine oder die andere Richtung hat, wirkt in dieser Beziehung kein Strom dem anderen entgegen. Nur in der Bewegungsrichtung der Trennungsproducte sind entgegengesetzte Ströme Antagonisten, diese kommt aber bei der Ionenleitung in ganz gleicher Weise in Frage. Auch das kann nicht geltend gemacht werden, dass etwa die beiden elektrolytischen Producte, weil sie bei rasch wechselnden Strömen in chemisch

[1]) Wied. Ann. 60, 600 (1897).

gleichen Mengen angehäuft sind, sich chemisch wieder verbinden. Die Producte sind ja geladene Ionen und solche sollen doch der chemischen Verbindung mit einander entzogen sein. Oder soll letzteres nur für diejenigen Ionen Geltung haben, die durch Dissociation in Folge der Lösung, so zu sagen frei, entstanden sind, nicht aber für die durch Zwang des Stromes befreiten? Warum? da doch die durch Elektrolyse gebildeten Ionen den Strom nicht anders leiten, wie die aus der freien Dissociation hervorgegangenen. Endlich ist auch an den Contactschichten an den Elektroden kein Unterschied im Wesen der beiden durch ihre Entstehung verschiedenen Ionen zu bemerken, diese Schichten sind bei der reinen Ionenleitung in ganz derselben Weise vorhanden wie bei der Leitung durch elektrolytische Producte. Darauf komme ich noch bei der Polarisation zu sprechen.

Die vorhandenen Schwierigkeiten mussten auch hier erwähnt werden; die voraufgegangenen Auseinandersetzungen sind aber nur zur Klarstellung der Verhältnisse gegeben, denn in dieser Hinsicht finden sich in den Lehrbüchern die auffallendsten Mängel. Doch sind allerdings diese Verhältnisse so verwickelt und undurchsichtig, dass man selbst bei sorgfältigstem Nachdenken über sie den grössten Versehen ausgesetzt ist.

Innerhalb einer Lösung, die auch aus einer reinen Substanz bestehen kann, seien nun $N_1^{\cdot}$, $N_2^{\cdot}$, ... positiv, N_1', N_2', ... negativ geladene Ionen gewisser Arten vorhanden. Die positiven Ladungen eines einwerthigen Ion bezeichne ich mit $e_1^{\cdot}$, $e_2^{\cdot}$, ..., die negativen mit e_1', e_2', ..., die Valenzen mit $\varepsilon_1^{\cdot}$, $\varepsilon_2^{\cdot}$, ... und ε_1', ε_2', ... Die Gesammtladung des Elektrolyts muss algebraisch gleich Null sein, also haben wir

$$1) \qquad N_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}e_1^{\cdot} + N_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}e_2^{\cdot} + \cdots + N_1'\varepsilon_1'e_1' + N_2'\varepsilon_2'e_2' + \cdots = 0.$$

Nach einem Gesetz, das wir noch kennen lernen werden und das als zweites Faraday'sches Gesetz der Elektrolyse bezeichnet wird, nimmt man alle gleichwerthigen Ionenladungen, auf welcher Art von Molekeln sie sich auch befinden mögen, als absolut gleich an, somit ist

$$2) \qquad e_1^{\cdot} = e_2^{\cdot} = \cdots = -e_1' = -e_2' = \cdots,$$

und die obige Beziehung ergiebt

$$3) \qquad N_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot} + N_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot} + \cdots = N_1'\varepsilon_1' + N_2'\varepsilon_2' + \cdots$$

eine Bedingung, die nicht bloss für das ganze Elektrolyt, sondern auch für jeden noch so kleinen Theil davon erfüllt sein muss, da innerhalb des Elektrolyts freie Ladungen nicht vorhanden sind.

Was nun als Ionen in den einzelnen Elektrolyten anzusehen ist, wissen wir in den wenigsten Fällen, und zwar aus zwei Gründen, die durch Beispiele klar gemacht werden sollen.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse, wenn beide Ionenarten, die wir annehmen, in der Natur als solche bekannt sind, so wenn Platincyanür, $Pt(CN)_2$, in Pt und $(CN)_2$ zerfällt und an der Kathode das

Platin, an der Anode das Dicyan auftritt. Hier darf man voraussetzen, dass die Ionen auch im Elektrolyt Pt und $(CN)_2$ sind. CN wird in der Regel als negativ einwerthig angesehen, dann müsste Pt positiv zweiwerthig sein, es ist freilich in anderen Fällen positiv vierwerthig. Wir hätten also Ionenmolekeln Pt und solche $(CN)_2$. Indessen steht schon in diesem einfachsten Falle nichts im Wege, anzunehmen, dass die Dissociation thatsächlich nach dem Schema $Pt(CN)_2 = Pt'' + CN' + CN'$ erfolgt. Dann hätten wir die Vereinigung von CN und CN an anderer Stelle zu suchen als im Elektrolyt. Und dieses führt uns auf den nächst einfachen Fall.

Wenn nämlich Ionen als solche frei, ausserhalb des Elektrolyts, nicht bestehen, wohl aber in Polymerisation, wie H, Cl, J, CN u. s. f., müssen wir eine nachträgliche solche Polymerisation annehmen. Solange nun die Ionen Elektricitäten besitzen, stehen diese der Vereinigung gleichsinnig geladener Molekeln entgegen, da ja sogar ungleichsinnig geladene sich nicht sollen verbinden können. Also dürfte die Polymerisirung erst nach der Entladung erfolgen, d. h. an den Elektroden, wo die entladenen Ionen sich ansammeln. Daher wäre das Schema für die Dissociation z. B. von HCl nicht $2\,HCl = H_2' + Cl_2'$, denn ein Elektrolyt H_2Cl_2 existirt gar nicht, sondern $HCl = H' + Cl'$ und an den Elektroden erst würden sich je zwei entladene H zu H_2 und je zwei entladene Cl zu Cl_2 verbinden, so dass die abgeschiedenen Producte wären $^1/_2 H_2$ und $^1/_2 Cl_2$. Aehnlich zerfiele KCl in K' und Cl' und hätte man an abgeschiedenen Dissociationsproducten K und $^1/_2 Cl_2$. Und so in anderen entsprechenden Fällen.

Viel schwieriger ist eine Entscheidung zu treffen, wenn die Dissociation in Ionen erfolgen soll, die, abgeschieden, auch nicht in Polymerisation bekannt sind. Nehmen wir Wasser als Beispiel. Dissociirt es sich wirklich, wie man nach dem üblichen Schema gern annehmen möchte, in H' und HO', so bietet das eine Product H keine Complication, es besteht als $^1/_2 H_2$. Aber das zweite Product HO existirt frei weder selbst noch in Polymerisation. In der That bekommt man ja bei der Elektrolyse von Wasser H_2 und O. Also muss HO nach der Entladung an der Anode in H und O zerfallen sein. Da bei der Entladung von HO' nur eine negative Valenz verloren gegangen ist, so giebt diese secundäre Dissociation nach der Entladung des HO die Ionen H' und O', also ein einwerthiges Sauerstoffion, während in H_2O der Sauerstoff zweiwerthig sein soll. Nun entladet sich O' an der Anode, H' bleibt zurück und soll zur Kathode. Es müssen aber auf jedes endgültig abgeschiedene O, wodurch zwei negative Elektrovalenzen verschwunden sind, zwei H abgeschieden werden. Primär wird nur ein H abgeschieden, secundär noch das H aus HO. Weil aber dieses zweite H noch an der Anode weilt, während das erste schon an der Kathode sich befindet, muss ein anderes H an seine Stelle treten. Dem steht freilich nichts im Wege, denn da erfahrungsmässig die H-Ionen sich

viel rascher im Elektrolyt bewegen als die HO-Ionen, so braucht darum ein Mangel an H-Ionen in der Nähe der Kathode nicht zu entstehen. Gleichwohl ist die Construction recht künstlich. Und wenn nicht gerade die $H^{\cdot}$- und HO'-Ionen die entscheidenden Bestandtheile der Säuren und Basen wären, würde man die Dissociation nach dem Schema $H_2O = H^{\cdot} + H^{\cdot} + O''$ vorziehen. Und ähnlich überhaupt für alle Basen.

Weitere Zweifel treten auf, wenn die Dissociationsproducte nach der Abscheidung sich nicht erhalten können, wofür ja schon HO ein Beispiel gab. Nehmen wir Kalilauge KHO. Die Stromleitung soll durch die Ionen $K^{\cdot}$ und HO' geschehen. HO erleidet schon nach der Abscheidung eine Zersetzung, es werden also $H^{\cdot}$-Ionen frei. An der Kathode hätten wir mithin nicht nur $K^{\cdot}$-Ionen, sondern auch $H^{\cdot}$-Ionen zu erwarten, selbst wenn das Lösungsmittel, Wasser, sich nicht als solches an der Stromleitung betheiligen sollte. Also geschähe die Stromleitung wie durch O'' und $H^{\cdot} + K^{\cdot}$. Das Kalium, an der Kathode entladen, wirkt aber heftig auf das Wasser und entreisst ihm das Hydroxyl HO, um wieder Kalilauge, KHO, zu bilden, es wird somit auch an der Kathode $H^{\cdot}$ frei, während K gar nicht zum Vorschein kommt. Obwohl also das Elektrolyt KHO die Stromleitung besorgt hat, stellt sich doch ein Endergebniss ein, als wenn nur das Wasser es gethan hätte. Aus dem Endergebniss scheidet das eigentliche Elektrolyt ganz aus. Hier ist nun noch eine besondere Unbequemlichkeit vorhanden. Vor der Entladung an der Kathode kann $K^{\cdot}$ eine Verbindung nicht eingehen, sonst müsste eine solche Verbindung schon im Elektrolyt selbst geschehen, ehe noch von irgend einer Stromleitung die Rede zu sein braucht, und Ionen $K^{\cdot}$, HO' würden gar nicht vorhanden sein. Das entladene $K^{\cdot}$ kann sich aber nur mit einem nicht geladenen HO verbinden, sonst bekäme man an der Kathode ein negativ geladenes KHO, was nicht angängig ist. Also muss das Wasser bei der durch K bewirkten Zersetzung in ungeladene Ionen H, HO zerfallen, während es in der Selbstzersetzung geladene solche Ionen bildet, was sich nur in der Weise erklären lässt, dass während der Zersetzung durch K die Ladungen von $H^{\cdot}$ und HO' sich mit einander unter Energieentwickelung ausgleichen, nicht aber während der Selbstzersetzung, oder dass H und HO im Wasser überhaupt keine Ladungen haben, und solche nur durch die Selbstzersetzung bekommen. Doch über diese Verhältnisse habe ich schon gesprochen.

Weiter sei ein Salz, $CuSO_4$, das Elektrolyt, mit den Ionen $Cu^{\cdot\cdot}$ und SO_4''. Letzteres besteht nicht nach der Entladung, sondern es zersetzt das Wasser und bindet sich mit H_2 zu Schwefelsäure. O wird frei, und alles geht so vor sich, als wenn $Cu^{\cdot\cdot}$ und O'' die Ionen gewesen wären.

Nun gar, wenn Gemische von Elektrolyten in Frage kommen. Es seien in einer Lösung mehrere Salze vorhanden, deren jedes Ionen zu

liefern vermag, dann können alle Salze an der Stromleitung betheiligt sein. M_1, M_2, M_3, ... seien die Metalle der Salze, R_1, R_2, R_3, ... die Reste. Wir werden dann, wenn gar keine secundären Vorgänge stattfinden, an der Kathode die Metalle, an der Anode die Reste abgeschieden sehen. Nun soll sich eines der Metalle, etwa M_1, besonders leicht aus seinem Salz durch jedes der anderen Metalle, wenn diese in statu nascendi sich befinden, verdrängen lassen, dann werden die entladenen Metalle M_2, M_3, ... sich in dem nicht ionisirten Theile des Salzes $M_1 R_1$ an Stelle von M_1 setzen und wir haben zuletzt an der Kathode nur M_1, welches aus zwei Theilen besteht, dem durch Stromleitung an die Kathode gelangten und dem aus seinem Salz durch die anderen Metalle verdrängten. An der Anode können alle Salzreste vorhanden sein, wenn nicht auch sie secundäre Umsetzungen erfahren. Im äussersten Falle könnte es aus den abgeschiedenen Producten scheinen, dass überhaupt nur ein Metall und irgend ein Salzrest, der mit diesem Metall nicht einmal vorher in Verbindung gewesen, sondern das ihm nur elektrisch äquivalent zu sein braucht, die Leitung bewirkt hätten. Kupfersulfat, $CuSO_4$, und Silbernitrat, $AgNO_3$, seien die Salze. Die Leitung geht durch die Ionen $^1{}_2Cu'' + Ag'$ bezw. $^1/_2 SO_4'' + NO_3'$ vor sich. Nach der Entladung verdrängt das $^1/_2 Cu$ aus $AgNO_3$ das Ag und setzt sich an dessen Stelle. Also haben wir an der Kathode $Ag + Ag$, an der Anode zunächst $^1/_2 SO_4 + NO_3$. Diese beiden letzteren Producte zersetzen jedes das Wasser, beide entziehen ihm je ein H zur Bildung von $^1/_2 H_2SO_4$ und HNO_3, die in der Lösung bleiben. Es wird also O frei, und das Ergebniss bietet den Anschein, als wenn die Stromleitung durch $Ag' + Ag'$ und O'' erfolgt und das Elektrolyt Ag_2O gewesen wäre, eine Verbindung, die ja auch bekannt ist, wenn auch vielleicht nicht als Elektrolyt.

Und endlich können Ionen an der Stromleitung betheiligt sein, ohne auch nur ihre Ladungen an die Elektroden abzugeben. Es muss dann selbstverständlich Ersatz vorhanden sein. Nehmen wir das frühere Beispiel des Elektrolyts KHO, so kann neben der schon geschilderten Auffassung auch folgende bestehen. Es gelangt K' an die Kathode, dort findet es die Ionen H' und HO' seines Lösungsmittels, des Wassers. Es verbindet sich dieses K' mit HO' zu KHO. Dadurch bleibt H' im Ueberschuss und muss sich an der Kathode entladen. An der Anode tritt das früher beschriebene ein und das Ergebniss ist überhaupt das früher dargelegte. Man sieht aber, dass hier das Princip, wonach geladene Ionen sich nicht sollen mit einander verbinden können, durchbrochen ist. Es ist dieses geschehen zu Gunsten einer gewissen Theorie, die als die der „Haftintensität" bekannt ist. Doch versteht man nicht recht, warum Verbindungen, die Ionen an den Elektroden sollen eingehen können, nicht auch innerhalb des Elektrolyts geschehen.

Diese Beispiele lehren aber — worauf die Betrachtung gerichtet worden ist —, dass man aus den an den Elektroden abgeschiedenen

Producten nicht auf die eigentlichen, die Stromleitung bewirkenden Ionen schliessen kann. Man hat nur Hinweise aus der nach anderen Erfahrungen möglichen und wahrscheinlichen Zersetzung des betreffenden Elektrolyts, Hinweise, die jedoch auch irreführen können (S. 573ff.). Und das betrifft erst Fälle, in denen man von einer Zersetzung des Elektrolyts, wie es in Lösung gebracht ist, spricht, also ohne voraufgehende Aenderung durch chemische oder physikalische Reactionen im Elektrolyt.

Nun aber scheint es insbesondere nach den neueren Erfahrungen, als wenn Elektrolyte auch nicht primär in Ionen zerfallen, sondern secundär. Sie polymerisiren sich oder sie bilden mit dem Lösungsmittel zunächst Hydrate oder neue chemische Verbindungen und diese erst zerfallen in Ionen, so dass die Stromleitung thatsächlich gar nicht durch Ionen des in Lösung gebrachten Elektrolyts erfolgt, sondern durch Ionen anderer Verbindungen. Manche Forscher scheinen sogar Neigung zu haben, ohne vorgängige Association von Molekeln eine elektrolytische Dissociation überhaupt nicht anzunehmen, letztere also nur für hinlänglich complexe Molekeln zuzugestehen. Ich habe schon viele Beispiele beigebracht, auf die ich hier verweise (S. 573ff.). Und im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft, wo die Ionenlehre sich mehr und mehr verwickelt, die Zahl der Hypothesen fast unübersehbar geworden ist und anscheinend eine totale Umwandlung der Ansichten über elektrolytische Leitung sich vorbereitet, lässt sich nichts weiter thun, als möglichst alles bekannt gewordene mitzutheilen. Zugleich erhellt, dass es für die theoretische Betrachtung zweckmässig ist, so wenig Einschränkungen einzuführen, als sich mit der Uebersichtlichkeit verträgt

Wir betrachten nun die Stromleitung als solche.

Innerhalb einer Lösung eines Elektrolyts, dessen Lösungsmittel selbst keine Ionen bildet, denken wir uns eine Fläche q quer zu den Kraftlinien der oberflächlichen freien Elektricität. Die Ionen werden in Richtung dieser Linien zur einen und zur anderen Elektrode getrieben. Mit $n_1^{\cdot}, n_2^{\cdot}, \ldots, n_1^{'}, n_2^{'}, \ldots$ bezeichnen wir die in der Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit von q hindurchgehende Zahl von Ionen jeder Art. Alsdann beträgt die gesammte in der Zeit dt durch q von den Ionen zu den Elektroden geführte Elektricitätsmenge:

$$4) \quad dE = (n_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}e_1^{\cdot} + n_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}e_2^{\cdot} + \cdots - n_1^{'}\varepsilon_1^{'}e_1^{'} - n_2^{'}\varepsilon_2^{'}e_2^{'} - \cdots)\, q\, dt,$$

oder zu Folge der Gleichungen unter 2)

$$5_1) \quad dE = (n_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot} + n_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot} + \cdots + n_1^{'}\varepsilon_1^{'} + n_2^{'}\varepsilon_2^{'} + \cdots)\, e\, q\, dt.$$

Die n werden abhängig sein erstens von den N, sodann von den Geschwindigkeiten. Wir verstehen unter den N die in der Volumeneinheit enthaltenen Molekelnzahlen, und haben dementsprechend, indem die Geschwindigkeiten mit $u_1^{\cdot}, u_2^{\cdot}, \ldots, u_1^{'}, u_2^{'}, \ldots$ bezeichnet werden,

6) $n_1^{\cdot} = N_1^{\cdot} u_1^{\cdot}, \quad n_2^{\cdot} = N_2^{\cdot} u_2^{\cdot}, \ldots; \quad n_1^{'} = N_1^{'} u_1^{'}, \quad n_2^{'} = N_2^{'} u_2^{'}, \ldots$

und

$5_2)$ $dE = (N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} u_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} u_2^{\cdot} + \cdots + N_1^{'} \varepsilon_1^{'} u_1^{'} + N_2^{'} \varepsilon_2^{'} u_2^{'} + \cdots) e q \, dt.$

Die Geschwindigkeiten sind veranlasst durch die elektrische Kraftwirkung der freien Oberflächenladung. Wir bezeichnen diese Kraftwirkung mit R und bemerken, dass sie absolut für alle einwerthigen Ionen den gleichen Betrag haben muss. Sind dann die von einer Einheit dieser Kraft den Ionen mitgetheilten Geschwindigkeiten, die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen, $v_1^{\cdot}, v_2^{\cdot}, \ldots, v_1^{'}, v_2^{'}, \ldots$, so haben wir

7) $u_1^{\cdot} = R_1^{\cdot} v_1^{\cdot}, \quad u_2^{\cdot} = R_2^{\cdot} v_2^{\cdot}, \ldots; \quad u_1^{'} = R_1^{'} v_1^{'}, \quad u_2^{'} = R_2^{'} v_2^{'}, \ldots$

und es geht der obige Ausdruck für dE, wenn $R = (R) \varepsilon e$ gesetzt wird, wo (R) die Kraft auf Einheit der Elektricität ist, über in

$5_3)$ $dE = (N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot 2} v_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot 2} v_2^{\cdot} + \cdots + N_1^{'} \varepsilon_1^{'2} v_1^{'} + N_2^{'} \varepsilon_2^{'2} v_2^{'} + \cdots) (R) e^2 q \, dt.$

Nach dem sogenannten ersten Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse muss dieser Ausdruck der Ohm-Kirchhoff'schen Regel entsprechen. Also erhalten wir für die Leitfähigkeit

$8_1)$ $\varkappa = (N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot 2} v_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot 2} v_2^{\cdot} + \cdots + N_1^{'} \varepsilon_1^{'2} v_1^{'} + N_2^{'} \varepsilon_2^{'2} v_2^{'} + \cdots) e^2.$

Die Leitfähigkeit setzt sich hiernach zusammen aus den Producten der Ionenanzahlen und der Ionengeschwindigkeiten unter der Wirkung einer elektrischen Kraft Eins. Die Ionenanzahlen sind abhängig von der Art und dem Grade der Dissociation des Elektrolyts, die Ionengeschwindigkeiten von den Widerständen, die die Ionen bei der Bewegung durch die Lösung erfahren.

Da von den positiven und negativen Ionen gleichviel Elektricität in einer Raumeinheit enthalten ist, müssen wir zu der Gleichung unter $8_1)$ noch die uns schon bekannte Bedingung erfüllen:

$$N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} + \cdots = N_1^{'} \varepsilon_1^{'} + N_2^{'} \varepsilon_2^{'} + \cdots$$

Für den einfachen Fall eines binären Elektrolyts wird hiernach, indem

9) $$N_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} = N_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} = N \varepsilon$$

gesetzt wird, woselbst N die Molekelnzahl, ε die Elektrovalenz einer der beiden Ionenarten ist:

$10_1)$ $$\varkappa = N \varepsilon^2 (v_1^{\cdot} + v_2^{'}) e^2.$$

Vielfach rechnet man nicht mit den Geschwindigkeiten selbst, sondern mit den elektrischen Momenten, die man wohl auch selbst als Geschwindigkeiten bezeichnet. Setzt man hiernach

11) $$\varepsilon_1^{\cdot} e v_1^{\cdot} = L_1^{\cdot}, \quad \varepsilon_2^{\cdot} e v_2^{\cdot} = L_2^{\cdot}, \quad \varepsilon_3^{\cdot} e v_3^{\cdot} = L_3^{\cdot}, \ldots;$$
$$\varepsilon_1^{'} e v_1^{'} = L_1^{'}, \quad \varepsilon_2^{'} e v_2^{'} = L_2^{'}, \quad \varepsilon_3^{'} e v_3^{'} = L_3^{'}, \ldots,$$

so bekommt man

$8_2)$ $\varkappa = (N_1^{\cdot} L_1^{\cdot} \varepsilon_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} L_2^{\cdot} \varepsilon_2^{\cdot} + \cdots + N_1^{'} L_1^{'} \varepsilon_1^{'} + N_2^{'} L_2^{'} \varepsilon_2^{'} + \cdots) e.$

Um zu anderen Darstellungen zu gelangen, verstehen wir noch unter N die Zahl aller Molekeln der Lösung in der Volumeneinheit nach erfolgter Dissociation, Ionisirung und sonstiger Aenderungen im Elektrolyt und im Lösungsmittel. Bezeichnen wir mit N_0 die entsprechende Molekelnzahl des Lösungsmittels während des Stromdurchganges, mit N_e die des nicht zersetzten oder sonst geänderten Theiles des Elektrolyts, und mit N_{eh} die aller anderen aus der Einwirkung zwischen Elektrolyt und Lösungsmittel etwa entstandenen, aber an der Stromleitung nicht betheiligten Molekeln, so haben wir hiernach

12) $$N = N_0 + N_e + N_{eh} + N_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} + N_3^{\cdot} + \cdots + N_1' + N_2' + N_3' + \cdots$$

und für die Molekelnconcentrationen der stromleitenden Ionen

13) $$\begin{cases} c_1^{\cdot} = \dfrac{N_1^{\cdot}}{N}, \quad c_2^{\cdot} = \dfrac{N_2^{\cdot}}{N}, \quad c_3^{\cdot} = \dfrac{N_3^{\cdot}}{N}, \cdots; \\ c_1' = \dfrac{N_1'}{N}, \quad c_2' = \dfrac{N_2'}{N}, \quad c_3' = \dfrac{N_3'}{N}, \cdots \end{cases}$$

somit

8_3) $$\begin{aligned} \varkappa = N(&c_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot 2}v_1^{\cdot} + c_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot 2}v_2^{\cdot} + c_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot 2}v_3^{\cdot} + \cdots \\ &+ c_1'\varepsilon_1'^2 v_1' + c_2'\varepsilon_2'^2 v_2' + c_3'\varepsilon_3'^2 v_3' + \cdots) e^2, \end{aligned}$$

oder

8_4) $$\begin{aligned} \varkappa = N(&c_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot} L_1^{\cdot} + c_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot} L_2^{\cdot} + c_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot} L_3^{\cdot} + \cdots \\ &+ c_1'\varepsilon_1' L_1' + c_2'\varepsilon_2' L_2' + c_3'\varepsilon_3' L_3' + \cdots) e, \end{aligned}$$

wobei zugleich ist

14) $$c_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot} + c_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot} + c_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot} + \cdots = c_1'\varepsilon_1' + c_2'\varepsilon_2' + c_3'\varepsilon_3' + \cdots$$

Die Molekelnconcentration aller positiven, bezw. aller negativen Ionen ist

15) $$c^{\cdot} = c_1^{\cdot} + c_2^{\cdot} + c_3^{\cdot} + \cdots, \quad c' = c_1' + c_2' + c_3' + \cdots$$

Wir bezeichnen noch die Zahl aller positiven, bezw. aller negativen Ionen durch

16) $$N^{\cdot} = N_1^{\cdot} + N_2^{\cdot} + N_3^{\cdot} + \cdots, \quad N' = N_1' + N_2' + N_3' + \cdots,$$

die Concentrationen mit

17) $$c^{\cdot} = \frac{N^{\cdot}}{N}, \quad c' = \frac{N'}{N},$$

und führen als relative Concentrationen der Ionen ein

18) $$\begin{cases} \gamma_1^{\cdot} = \dfrac{c_1^{\cdot}}{c^{\cdot}}, \quad \gamma_2^{\cdot} = \dfrac{c_2^{\cdot}}{c^{\cdot}}, \quad \gamma_3^{\cdot} = \dfrac{c_3^{\cdot}}{c^{\cdot}}, \ldots; \\ \gamma_1' = \dfrac{c_1'}{c'}, \quad \gamma_2' = \dfrac{c_2'}{c'}, \quad \gamma_3' = \dfrac{c_3'}{c'}, \ldots, \end{cases}$$

so erhalten wir

8_5) $$\begin{aligned} \varkappa = &N^{\cdot}(\gamma_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot 2}v_1^{\cdot} + \gamma_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot 2}v_2^{\cdot} + \gamma_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot 2}v_3^{\cdot} + \cdots) e^2 \\ &+ N'(\gamma_1'\varepsilon_1'^2 v_1' + \gamma_2'\varepsilon_2'^2 v_2' + \gamma_3'\varepsilon_3'^2 v_3' + \cdots) e^2. \end{aligned}$$

$$8_6) \qquad \begin{aligned} \varkappa = {} & N^{\cdot}(\gamma_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot}L_1^{\cdot} + \gamma_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot}L_2^{\cdot} + \gamma_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot}L_3^{\cdot} + \cdots)e \\ & + N'(\gamma_1'\varepsilon_1'L_1' + \gamma_2'\varepsilon_2'L_2' + \gamma_3'\varepsilon_3'L_3' + \cdots)e. \end{aligned}$$

Die Bedeutung aller dieser Darstellungen ist einfach und klar und jede hat ihren besonderen Werth.

Es ist hier der Allgemeinheit wegen vorausgesetzt, dass in dem binären Elektrolyt die Stromleitung durch mehrere Ionenarten geschieht. Dass es solche Fälle giebt, ist bekannt, und hat Herr Frenzel[1]) z. B. am flüssigen Ammoniak, NH_3, nachgewiesen, indem er das Verhältniss der Stromstärke zur jeweiligen elektromotorischen Kraft bestimmte. Findet die Leitung stets nur durch dieselben Ionenarten statt, so muss dieses Verhältniss, wenn es nicht constant bleibt, sich nur in einem Sinne ändern. Treten aber während der Leitung neue Ionenarten hinzu, so kann dieses Verhältniss Schwankungen erfahren. Der Genannte hat dieses an Lösungen vieler Salze im flüssigen Ammoniak erkundet. Und indem er fand, dass, um welche Salze es sich auch handelte, die Schwankungen immer für dieselben elektromotorischen Kräfte eintraten, schloss er mit Recht, dass sie aus den Leitungsänderungen im Ammoniak selbst zu erklären sind. Dementsprechend nimmt er an, dass die Leitung zuerst durch NH_2' und $H^{\cdot}$ geschieht. Dass sodann $2\,NH_2'$ zerfällt in $2\,NH''$ und $H^{\cdot}$, die Leitung geschieht nun durch NH_2', $H^{\cdot}$ und NH'', $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$. Nun zerfällt auch noch $3\,NH''$ in $3\,N'''$ und $3\,H^{\cdot}$, wodurch die neuen Ionen N''' und $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ hinzutreten. Die Kationen bleiben immer die gleichen, nämlich $H^{\cdot}$, die Anionen aber sind NH_2', NH'', N''' nach einander und zugleich. Und wenn diese Anionen den Strom in verschiedener Weise leiten, müssen Stromschwankungen eintreten, da die Anionen des einen Theils immer auf Kosten des anderen entstehen. Wegen der zahlenmässigen Belege darf ich auf die Arbeit des Genannten verweisen, einiges kommt noch zur Sprache. Jedenfalls sind auch solche Verhältnisse stufenweiser Ionisirung in die obigen Gleichungen eingeschlossen.

Ebenso bestehen die Gleichungen, wenn Hydratisirung, Hydrolyse oder sonst eine Umsetzung vorhanden sein sollte.

Ueberhaupt haben die Gleichungen ganz allgemeine Bedeutung, unabhängig von irgend welchen Nebenvorgängen, wenn sie auf die in jedem Moment thatsächlich auftretenden Ionen bezogen werden. Sie drücken nichts weiter aus als die Annahme, dass die Stromleitung durch Molekeln bewirkt wird, die wir Ionen nennen, und durch sie allein, ohne jede Rücksicht darauf, ob Elektrolyt und Lösungsmittel sonst noch irgend welche Veränderungen erfahren.

Will man aber die Formeln anwenden, so ist man gezwungen, in sie Voraussetzungen einzuführen, die die Vorgänge in der Lösung als solche betreffen. Denn da man allgemein nicht in der Lage ist, die Molekelnzahlen der Ionen experimentell zu ermitteln, müssen Fälle

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 477, 484, 493 (1899/1900).

herangezogen werden, in denen sie von vornherein bestimmbar sind oder auf Grund einer plausiblen Annahme zur Kenntniss gelangen können.

Als erste und Hauptvereinfachung wird vorausgesetzt, dass das Elektrolyt ausser der Zerlegung in Ionen keine Veränderung in der Lösung erfährt, namentlich also auch nicht mit dem Lösungsmittel oder unter dem Einfluss des Lösungsmittels neue nicht stromleitende Molekeln bildet. Da es immer nur auf die Molekelnanzahlen ankommt, nicht auf deren Beschaffenheit, so bleibt immer noch ein genügender Spielraum für Nebenvorgänge. So darf Hydratisirung des Elektrolyts eintreten, wenn dadurch die Molekelnzahl nicht verändert wird. Hydrolyse dagegen wäre nicht zulässig, denn durch sie entstehen neue Molekeln, die neue Ionen geben können und wandeln sich die Verhältnisse so, als wenn überhaupt nicht oder nicht allein das ursprüngliche Elektrolyt in Lösung gegeben wäre, sondern die Lösung andere Elektrolyte mit einem Theile dieses ursprünglichen Elektrolyts oder ohne einen solchen betroffen hätte. Bezeichnen wir ein Salz mit SB, eine Säure mit S, eine Base mit B, so gäbe die Hydrolyse mit Wasser als Lösungsmittel

$$SB + H_2O = S + B.$$

Das Salz kann in Ionen zerfallen und ebenso die Säure und die Base. Die Verhältnisse lägen aber so, als hätten wir drei Elektrolyte zu gewissen Theilen αSB, βS, γB in die Lösung gethan und nicht das eine Elektrolyt SB. Und so in anderen Fällen.

Also wir lassen jene Vereinfachung eintreten, entsprechen dann die Formeln der Erfahrung nicht, so war eben die Vereinfachung unzulässig, und es ist auf das Vorhandensein von Nebenvorgängen zu schliessen (S. 570 ff.), in welchem Falle dann die allgemeinen Formeln wieder zu ihrem Rechte kommen.

Es sei (N_{12}) die Zahl (unzersetzter) Molekeln des Elektrolyts vor der Dissociation, N_{12} die entsprechende Zahl (gleichfalls unzersetzter) Molekeln des Elektrolyts nach der Dissociation, so ist der Activitätscoëfficient oder das Dissociationsverhältniss (Bd. 3, 1, S. 14)

$$19) \qquad \alpha = \frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})}.$$

Tritt nun nichts weiter ein als Ionisation und zerfällt eine Molekel des Elektrolyts in $\nu_1^{\cdot}, \nu_2^{\cdot}, \nu_3^{\cdot}, \ldots$ positive, $\nu_1', \nu_2', \nu_3', \ldots$ negative Ionen gewisser Arten, so haben wir allgemein

$$20_1) \qquad N_i^{\cdot} = [(N_{12}) - N_{12}]\,\nu_i^{\cdot}, \quad N_i' = [(N_{12}) - N_{12}]\,\nu_i'$$

oder

$$20_2) \qquad N_i^{\cdot} = (N_{12})\,\alpha\,\nu_i^{\cdot}, \quad N_i' = (N_{12})\,\alpha\,\nu_i',$$

und es wird

$$21_1) \qquad \varkappa = (N_{12})\,(\nu_1^{\cdot}\nu_1^{\cdot}\varepsilon_1^{\cdot 2} + \nu_2^{\cdot}\nu_2^{\cdot}\varepsilon_2^{\cdot 2} + \nu_3^{\cdot}\nu_3^{\cdot}\varepsilon_3^{\cdot 2} + \cdots + \nu_1'\nu_1'\varepsilon_1'^2 + \nu_2'\nu_2'\varepsilon_2'^2 + \nu_3'\nu_3'\varepsilon_3'^2 + \cdots)\,\alpha e^2.$$

$$21_2) \qquad \varkappa = (N_{12})(\nu_1\varepsilon_1 L_1 + \nu_2\varepsilon_2 L_2 + \nu_3\varepsilon_3 L_3 + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1' L_1' + \nu_2'\varepsilon_2' L_2' + \nu_3'\varepsilon_3' L_3' + \cdots)\, e\alpha.$$

Zugleich haben wir

$$22) \qquad \nu_1\varepsilon_1 + \nu_2\varepsilon_2 + \nu_3\varepsilon_3 + \cdots = \nu_1'\varepsilon_1' + \nu_2'\varepsilon_2' + \nu_3'\varepsilon_3' + \cdots = [\nu\varepsilon],$$

$$23) \qquad \frac{c_1}{\nu_1} = \frac{c_2}{\nu_2} = \frac{c_3}{\nu_3} = \cdots = \frac{c_1'}{\nu_1'} = \frac{c_2'}{\nu_2'} = \frac{c_3'}{\nu_3'} = \cdots,$$

wo $[\nu\varepsilon]$ abkürzend für eine der beiden Summen steht und die Zahl positiver bezw. negativer Valenzen einer Molekel des Elektrolyts angiebt. Setzen wir also

$$24) \qquad (N_{12}) = \frac{\eta}{[\nu\varepsilon]},$$

so bedeutet η die **Aequivalentzahl** des Elektrolyts. Es wird aber

$$21_3) \qquad \varkappa = \eta(\nu_1\varepsilon_1^2 v_1 + \nu_2\varepsilon_2^2 v_2 + \nu_3\varepsilon_3^2 v_3 + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1'^2 v_1' + \nu_2'\varepsilon_2'^2 v_2' + \nu_3'\varepsilon_3'^2 v_3' + \cdots)[\nu\varepsilon]^{-1}\alpha e^2,$$

$$21_4) \qquad \varkappa = \eta(\nu_1\varepsilon_1 L_1 + \nu_2\varepsilon_2 L_2 + \nu_3\varepsilon_3 L_3 + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1' L_1' + \nu_2'\varepsilon_2' L_2' + \nu_3'\varepsilon_3' L_3' + \cdots)[\nu\varepsilon]^{-1}\alpha e,$$

und zugleich die Aequivalentleitfähigkeit

$$25_1) \qquad \lambda = (\nu_1\varepsilon_1^2 v_1 + \nu_2\varepsilon_2^2 v_2 + \nu_3\varepsilon_3^2 v_3 + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1'^2 v_1' + \nu_2'\varepsilon_2'^2 v_2' + \nu_3'\varepsilon_3'^2 v_3' + \cdots)[\nu\varepsilon]^{-1}\alpha e^2,$$

$$25_2) \qquad \lambda = (\nu_1\varepsilon_1 L_1 + \nu_2\varepsilon_2 L_2 + \nu_3\varepsilon_3 L_3 + \cdots + \nu_1'\varepsilon_1' L_1' + \nu_2'\varepsilon_2' L_2' + \nu_3'\varepsilon_3' L_3' + \cdots)[\nu\varepsilon]^{-1}\alpha e.$$

Für ein binäres Elektrolyt, welches in ν' gleichartige positive und ν' gleichartige negative Ionen zerfällt, bekommen wir hiernach

$$26_1) \qquad \varkappa = \eta(\nu'\varepsilon'^2 v' + \nu'\varepsilon'^2 v')\frac{2}{\nu'\varepsilon' + \nu'\varepsilon'}\alpha e^2,$$

$$27_1) \qquad \lambda = (\nu'\varepsilon'^2 v' + \nu'\varepsilon'^2 v')\frac{2}{\nu'\varepsilon' + \nu'\varepsilon'}\alpha e^2,$$

und weil

$$\nu'\varepsilon' = \nu'\varepsilon' = \overline{\nu\varepsilon},$$

ist

$$26_2) \qquad \varkappa = \eta(\varepsilon' v' + \varepsilon' v')\alpha e^2 = \eta(L' + L')\alpha e,$$

$$27_2) \qquad \lambda = (\varepsilon' v' + \varepsilon' v')\alpha e^2 = (L' + L')\alpha e.$$

Zerfällt das Elektrolyt in nur je eine Molekel, so dass $\nu' = \nu' = 1$, $\varepsilon' = \varepsilon' = \varepsilon$ ist, so wird

$$28\,a_1) \qquad \varkappa = \eta(v' + v')\varepsilon\alpha e^2 = \eta(L' + L')\alpha e,$$

$$28\,b_1) \qquad \lambda = (v' + v')\varepsilon\alpha e^2 = (L' + L')\alpha e.$$

Vielfach setzt man noch

$$29) \qquad \begin{cases} L_1\alpha = l_1, \quad L_2\alpha = l_2, \quad L_3\alpha = l_3, \ldots; \\ L_1'\alpha = l_1', \quad L_2'\alpha = l_2', \quad L_3'\alpha = l_3', \ldots, \end{cases}$$

und nennt die l die **Beweglichkeiten** der Ionen im Dissociationsverhältniss α. Es wird dann auch

$$\varkappa = \eta\,(\nu_1'\varepsilon_1'l_1' + \nu_2'\varepsilon_2'l_2' + \nu_3'\varepsilon_3'l_3' + \cdots + \nu_1''\varepsilon_1''l_1'' + \nu_2''\varepsilon_2''l_2'' + \nu_3''\varepsilon_3''l_3'' + \cdots)\,\overline{\nu\varepsilon}^{-1}e, \tag{25a}$$

$$\lambda = (\nu_1'\varepsilon_1'l_1' + \nu_2'\varepsilon_2'l_2' + \nu_3'\varepsilon_3'l_3' + \cdots + \nu_1''\varepsilon_1''l_1'' + \nu_2''\varepsilon_2''l_2'' + \nu_3''\varepsilon_3''l_3'' + \cdots)\,\overline{\nu\varepsilon}^{-1}e, \tag{25b}$$

und für ein einfaches binäres Elektrolyt

$$\varkappa = \eta\,(l' + l'')\,e, \tag{28a}$$

$$\lambda = (l' + l'')\,e. \tag{28b}$$

Die letzten beiden Gleichungen stellen die Kohlrausch'schen Formeln für den genannten Fall dar. Wir besitzen in ihnen das Kohlrausch'sche Leitfähigkeitsgesetz, und es gilt also, wenn von allen anderen Aenderungen des Elektrolyts als solchen, die unmittelbar die beiden Ionen ergeben, abgesehen wird. Dass die l in der angegebenen Weise von der Dissociation abhängen, hat Herr Arrhenius entdeckt.

Wenn die Ionisirung vollständig, das ganze Elektrolyt also ohne Rest in Ionen zerfallen ist, wird $\alpha = 1$, für diesen Fall bezeichnen wir die l durch l_∞ und haben

$$\varkappa_\infty = \eta\,(l_\infty' + l_\infty'')\,e = \eta\,(L' + L'')\,e, \tag{28c}$$

$$\lambda_\infty = (l_\infty' + l_\infty'')\,e = (L' + L'')\,e, \tag{28d}$$

$$\lambda = \frac{l' + l''}{l_\infty' + l_\infty''}\,\lambda_\infty = \frac{l' + l''}{L' + L''}\,\lambda_\infty. \tag{28e}$$

Erfahrungsmässig soll vollständige Ionisirung allgemein bei allen Elektrolyten eintreten, wenn von dem Elektrolyt im Verhältniss zum Lösungsmittel nur wenig in Lösung gegeben ist, man spricht dann übertragen von unendlicher Verdünnung, die l_∞ oder die L sind die Beweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung, ebenso die $\varkappa_\infty$, λ_∞ die Leitfähigkeiten bei unendlicher Verdünnung. Bei den starken Elektrolyten soll die vollständige Ionisirung schon bei endlichen Verdünnungen geschehen. Auf diese Verhältnisse und die letzten Formeln kommen wir später zurück.

Obwohl die Gleichungen noch sehr eingehende Untersuchung finden werden, will ich doch schon an dieser Stelle einige Zahlen mittheilen, die zur Uebersicht über den Werth des Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetzes dienen können.

Nach einer Methode, deren Darlegung später erfolgen muss (S. 620), ist man in der Lage, unabhängig von Strommessungen die Summe der Beweglichkeiten $l' + l''$ unmittelbar zu bestimmen und damit λ nach dem Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetze zu berechnen. Dividirt man die beobachtete Zahl für λ durch die so berechnete, so sollte 1 als Quotient gewonnen werden. Nach Herrn Masson[1]) war für wässerige Lösungen und bei 18° C.:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 520 (1899).

Elektrolyt	$10^3\eta$	$\frac{\lambda_{beob.}}{\lambda_{ber.}}$	Elektrolyt	$10^3\eta$	$\frac{\lambda_{beob.}}{\lambda_{ber.}}$
NH_4Cl	1	1,005	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	0,5	1,002
KCl	0,5	1,017		1	0,951
	1	1,032	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	0,5	1,005
	3	0,014		1	0,950
NaCl	0,5	1,023	$\frac{1}{2}Li_2SO_4$	0,5	1,021
	1	1,013		1	1,006
	2	1,022		2	0,907
LiCl	0,5	1,004	$\frac{1}{2}MgSO_4$	0,5	0,942
	1	1,013		1	0,861
				2	0,807

Bei allen Elektrolyten ist also eine Abweichung vom Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetze vorhanden, die im Durchschnitt mit wachsender Concentration ansteigt. Bei Magnesiumsulfat ist sie besonders gross. Zu ähnlichen Ergebnissen ist Herr Steele[1]) gelangt. Doch stellen sich nach ihm die Zahlen für Magnesiumsulfat im Durchschnitt günstiger als nach Herrn Masson. Ich führe von diesen Ergebnissen nur diejenigen an, die andere Elektrolyte betreffen als die von dem letztgenannten untersuchten. Sie beziehen sich auf wässerige Lösungen und eine Temperatur von 25° C.:

Elektrolyt	$10^3\eta$	$\frac{\lambda_{beob.}}{\lambda_{ber.}}$	Elektrolyt	$10^3\eta$	$\frac{\lambda_{beob.}}{\lambda_{ber.}}$
KBr	0,1	0,978	$\frac{1}{2}BaCl_2$	0,5	0,956
	0,5	1,000		1	0,944
	1	1,031		2	0,956
	2	0,998	$\frac{1}{2}SrCl_2$	0,5	0,870
NaBr	0,5	1,001		1	0,916
KOH	0,57	1,02		2	1,080
			$\frac{1}{2}CaCl_2$	0,5	1,04
				1	1,03
				2	0,973
			$\frac{1}{2}MgCl_2$	0,5	1,01
				1	1,05
				2	0,968
			$\frac{1}{2}CuSO_4$	1	1,06
				2	0,965
			K_2CrO_4	0,5	0,965
				2	0,910

Also diese Zahlen sind dem Kohlrausch'schen Leitfähigkeitsgesetze im Allgemeinen günstig.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 720 (1902).

Für Lösungen in flüssigem Ammoniak werde ich später (S. 636) einige Ergebnisse mittheilen, da dieses Kohlrausch'sche Gesetz mit einem weiteren, gleichfalls von Herrn F. Kohlrausch entdeckten Gesetze in Zusammenhang steht.

Wir gehen nun zur Betrachtung der Geschwindigkeiten der Ionenbewegung über und beziehen uns auf die Grössen $u^{\cdot}$, u'. Diese sind bestimmt durch die treibende Kraft der freien Elektricitäten, die, auf Elektricitätseinheit bezogen, für alle Ionen gleichen Werth hat. Zweitens kommen die Widerstände, welche das Lösungsmittel, das Elektrolyt und die einzelnen Ionenschaaren jedem sich bewegenden Ion entgegensetzen. Diese Widerstände werden aus Reibung, Viscosität, Stoss u. s. f. bestehen. Sie brauchen sich nicht immer als bewegungshindernd geltend zu machen, Stösse z. B. können die Bewegung auch fördern. Wir nehmen an, dass jeder Widerstand gegen irgend eine Substanz proportional sei der relativen Bewegung des betreffenden Ion gegen diese Substanz. Alsdann haben wir, wenn die unzersetzten Theile der Lösung als völlig ruhend angesehen werden, das System von Gleichungen:

$$30)\quad \begin{cases} m_i^{\cdot}\dfrac{du_i^{\cdot}}{dt} = R_i^{\cdot} - (a_i^{\cdot})\,u_i^{\cdot} - a_{i1}^{\cdot\cdot}(u_i^{\cdot} - u_1^{\cdot}) - a_{i2}^{\cdot\cdot}(u_i^{\cdot} - u_2^{\cdot}) - \cdots \\ \quad - a_{i1}^{\cdot\prime}(u_i^{\cdot} - u_1^{\prime}) - a_{i2}^{\cdot\prime}(u_i^{\cdot} - u_2^{\prime}) - \cdots; \quad i = 1, 2, 3, \ldots, \\ m_i^{\prime}\dfrac{du_i^{\prime}}{dt} = R_i^{\prime} - (a_i^{\prime})\,u_i^{\prime} - a_{i1}^{\prime\prime}(u_i^{\prime} - u_1^{\prime}) - a_{i2}^{\prime\prime}(u_i^{\prime} - u_2^{\prime}) - \cdots \\ \quad - a_{i1}^{\prime\cdot}(u_i^{\prime} - u_1^{\cdot}) - a_{i2}^{\prime\cdot}(u_i^{\prime} - u_2^{\cdot}) - \cdots; \quad i = 1, 2, 3, \ldots, \end{cases}$$

woselbst die m die Moleculargewichte der Ionen sind und die a Widerstandsfactoren bedeuten, von denen die (a_i) sich auf alle nicht zersetzten Theile des Elektrolyts beziehen, die $a^{\cdot\cdot}$ die positiver Ionen auf positive, die a'' die negativer auf negative, die $a^{\cdot\prime}$ die negativer auf positive, endlich die $a'^{\cdot}$ die positiver auf negative betreffen. Aus diesem System simultaner Differentialgleichungen wären die u zu berechnen. Da die Grösse R von t nicht abhängt, bietet die Integration dieses Systems keine Schwierigkeit. Man hat allgemein

$$31)\quad \begin{cases} u_i^{\cdot} = A_i^{\cdot} + B_{i1}^{\cdot} e^{-a_1^{\cdot\cdot} t} + B_{i2}^{\cdot} e^{-a_2^{\cdot\cdot} t} + \cdots + C_{i1}^{\cdot} e^{-a_1^{\cdot\prime} t} + C_{i2}^{\cdot} e^{-a_2^{\cdot\prime} t} + \cdots, \\ u_i^{\prime} = A_i^{\prime} + B_{i1}^{\prime} e^{-a_1^{\prime\prime} t} + B_{i2}^{\prime} e^{-a_2^{\prime\prime} t} + \cdots + C_{i1}^{\prime} e^{-a_1^{\prime\cdot} t} + C_{i2}^{\prime} e^{-a_2^{\prime\cdot} t} + \cdots, \end{cases}$$

und es ist erstens

$$32)\quad \begin{cases} R_i^{\cdot} = (a_i^{\cdot})\,A_i^{\cdot} + a_{i1}^{\cdot\cdot}(A_i^{\cdot} - A_1^{\cdot}) + a_{i2}^{\cdot\cdot}(A_i^{\cdot} - A_2^{\cdot}) + \cdots \\ \qquad + a_{i1}^{\cdot\prime}(A_i^{\cdot} - A_1^{\prime}) + a_{i2}^{\cdot\prime}(A_i^{\cdot} - A_2^{\prime}) + \cdots; \\ R_i^{\prime} = (a_i^{\prime})\,A_i^{\prime} + a_{i1}^{\prime\prime}(A_i^{\prime} - A_1^{\prime}) + a_{i2}^{\prime\prime}(A_i^{\prime} - A_2^{\prime}) + \cdots \\ \qquad + a_{i1}^{\prime\cdot}(A_i^{\prime} - A_1^{\cdot}) + a_{i2}^{\prime\cdot}(A_i^{\prime} - A_2^{\cdot}) + \cdots, \end{cases}$$

aus welchen Gleichungen die A als Functionen der a und von R sich ergeben, zweitens haben wir

33)
$$\begin{cases} m_i'' B_{il}'' \alpha_l'' = a_{i1}'' (B_{il}'' - B_{1l}'') + a_{i2}'' (B_{il}'' - B_{2l}'') + \cdots \\ \quad + a_{i1}' (B_{il}'' - C_{1l}') + a_{i2}' (B_{il}'' - C_{2l}') + \cdots = 0, \\ m_i'' C_{il}' \alpha_l'' = a_{i1}'' (C_{il}' - C_{1l}') + a_{i2}'' (C_{il}' - C_{2l}') + \cdots \\ \quad + a_{i1}' (C_{il}' - B_{1l}'') + a_{i2}' (C_{il}' - B_{2l}'') + \cdots = 0, \\ m_i' B_{il}'' \alpha_l'' = a_{i1}'' (B_{il}'' - B_{1l}'') + a_{i2}'' (B_{il}'' - B_{2l}'') + \cdots \\ \quad + a_{i1}'' (B_{il}'' - C_{1l}') + a_{i2}'' (B_{il}'' - C_{2l}') + \cdots = 0, \\ m_i' B_{il}' \alpha_l'' = a_{i1}'' (C_{il}' - C_{1l}') + a_{i2}'' (C_{il}' - C_{2l}') + \cdots \\ \quad + a_{i1}' (C_{il}' - B_{1l}'') + a_{i2}' (C_{il}' - B_{2l}'') + \cdots = 0, \end{cases}$$

woselbst i, l Indices sind, die der Zahl der Ionen entsprechen.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass man in der Steigerung der Frequenz der Wechselströme so weit kommen wird, dass die Abhängigkeit der Ionenbewegung von der Zeit zu Tage treten kann. Vielleicht erhalten dann die Gleichungen unter 33) einige Bedeutung. Einstweilen liegt noch kein Anlass vor, die Ionengeschwindigkeiten anders als constant anzusehen. Es bleiben dann nur die Beziehungen unter 32), in denen man nunmehr an Stelle der A die u selbst setzen darf. Wir haben dann

34_1)
$$\begin{cases} R_i'' = (a_i'') u_i'' + a_{i1}'' (u_i'' - u_1'') + a_{i2}'' (u_i'' - u_2'') + \cdots \\ \quad + a_{i1}' (u_i'' - u_1') + a_{i2}' (u_i'' - u_2') + \cdots \\ R_i' = (a_i') u_i' + a_{i1}'' (u_i' - u_1') + a_{i2}'' (u_i' - u_2') + \cdots \\ \quad + a_{i1}'' (u_i' - u_1'') + a_{i2}'' (u_i' - u_2'') + \cdots \end{cases}$$

Es sei allgemein

35)
$$\begin{cases} (a_i'') + a_{i1}'' + a_{i2}'' + \cdots + a_{i1}' + a_{i2}' + \cdots = [a_i''], \\ (a_i') + a_{i1}'' + a_{i2}'' + \cdots + a_{i1}'' + a_{i2}'' + \cdots = [a_i']. \end{cases}$$

Indem wir dann setzen

36)
$$\begin{cases} u_1'' = R_1'' \frac{W_1''}{W}, \quad u_2'' = R_2'' \frac{W_2''}{W}, \quad u_3'' = R_3'' \frac{W_3''}{W}, \ldots; \\ u_1' = R_1' \frac{W_1'}{W}, \quad u_2' = R_2' \frac{W_2'}{W}, \quad u_3' = R_3' \frac{W_3'}{W}, \end{cases}$$

sind die W die bekannten Determinanten der $[a]$ und a.

Die (a_i) beziehen sich auf die unzersetzten Theile der Lösung. Wir schreiben deshalb

37) $(a_i'') = a_{i1}'' + a_{i2}'' + a_{i3}'' + \cdots, \quad (a_i') = a_{i1}' + a_{i2}' + a_{i3}' + \cdots$

Der Punkt bedeutet, dass der Widerstand dieser Theile gegen die Bewegung eines positiven, der Accent, dass er gegen die Bewegung eines negativen Ion gerichtet sein soll. Es wird aber alsdann

38)
$$\begin{cases} [a_i''] = a_{i1}'' + a_{i2}'' + a_{i3}'' + \cdots + a_{i1}'' + a_{i2}'' + a_{i3}'' + \cdots \\ \quad + a_{i1}' + a_{i2}' + a_{i3}' + \cdots, \\ [a_i'] = a_{i1}' + a_{i2}' + a_{i3}' + \cdots + a_{i1}'' + a_{i2}'' + a_{i3}'' + \cdots \\ \quad + a_{i1}'' + a_{i2}'' + a_{i3}'' + \cdots \end{cases}$$

Die a werden Producte sein je zweier Grössen, von denen die eine von Gestalt und Umfang des betreffenden Ion abhängt, die andere sich nach der Beschaffenheit dieses Ion und der Lösung bezw. dieses Ion und der anderen Ionen richtet. Hinsichtlich der ersteren Grösse nehmen wir an, dass die Ionen wie kleine Kugeln angesehen werden dürfen. Nach bekannten Entwickelungen [1]) darf man sie dann proportional dem Radius des betreffenden Ion ansehen. Also wären alle (a_i'), a_{ix}'', a_{ix}''' proportional r_i' und alle (a_i''), a_{ix}', a_{ix}''' proportional r_i'', woselbst r', r'' den Radius eines positiven bezw. negativen Ion bedeutet. Von der zweiten Grösse setzen wir voraus, dass sie als Reibungsgrösse behandelt werden darf, wenn sie auch wahrscheinlich der gewöhnlich sogenannten Reibung nicht völlig gleichkommt. Sie soll den Gesetzen der Reibung genügen und in gleicher Weise abzuleiten sein wie diese. Indem wir neue Factoren s einführen, haben wir nunmehr

$$34_2) \quad \begin{cases} R_i' = r_i' \{(\varrho_i') u_i' + \varrho_{i1}'' (u_i' - u_1') + \varrho_{i2}'' (u_i' - u_2') + \cdots \\ \qquad + \varrho_{i1}''' (u_i' - u_1'') + \varrho_{i2}''' (u_i' - u_2'') + \cdots \} s_i', \\ R_i'' = r_i'' \{(\varrho_i'') u_i'' + \varrho_{i1}''' (u_i'' - u_1'') + \varrho_{i2}''' (u_i'' - u_2'') + \cdots \\ \qquad + \varrho_{i1}'' (u_i'' - u_1') + \varrho_{i2}'' (u_i'' - u_2') + \cdots \} s_i''. \end{cases}$$

Ueber die Factoren s könnte man vielleicht die Annahme machen, dass sie lediglich Zahlen darstellen, sie wären dann einander gleich und betrügen nach einer Berechnung von Stokes [2]) 6π. Wir wollen sie jedoch in unbestimmter Form noch beibehalten.

Die weiteren Betrachtungen schränke ich zunächst ein auf ein binäres Elektrolyt. Ich nehme auch einstweilen an, dass nur zwei Ionenarten vorhanden sind. Wir können dann die unteren Indices fortlassen. (a'), (a'') sind proportional den Widerständen der beiden Ionen gegen die unzersetzte Lösung, a''', a^{IV} proportional den Widerständen der beiden Ionenarten gegen einander und als solche als von gleicher Grösse anzusehen.

Die Gleichungen unter 34) geben wegen $R' = (R)\varepsilon e$, $R'' = (R)\varepsilon e$

$$39) \quad \begin{cases} (R)\varepsilon e = (a')u' + a'''(u' - u'') = u'[(a') + a'''] - u''a''' \\ (R)\varepsilon e = (a'')u'' + a'''(u'' - u') = u''[(a'') + a'''] - u'a''', \end{cases}$$

woraus folgt

$$40_1) \quad \begin{cases} u' = (R)\dfrac{(a'') + a''' + a^{IV}}{[(a') + a'''][(a'') + a'''] - a'''a^{IV}}\varepsilon e, \\ u'' = (R)\dfrac{(a') + a''' + a^{IV}}{[(a') + a'''][(a'') + a'''] - a'''a^{IV}}\varepsilon e, \end{cases}$$

und unter Einführung der r, s und ϱ

---

[1]) G. Kirchhoff, Mechanik, 1. Aufl., 1876, S. 381, Formel 22). — [2]) G. Kirchhoff, l. c.

$$40_2)\quad \begin{cases} u^{\cdot} = (R)\,\dfrac{1}{r^{\cdot}r'^{\cdot}s^{\cdot}s'^{\cdot}}\,\dfrac{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot\cdot}+r'^{\cdot}s'^{\cdot}[\varrho^{\prime\prime}+(\varrho')]}{[(\varrho^{\cdot})+\varrho^{\cdot\cdot}][(\varrho')+\varrho^{\prime\prime}]-\varrho^{\cdot\cdot}\varrho^{\prime\prime}}\,\varepsilon e, \\ u' = (R)\,\dfrac{1}{r'^{\cdot}r^{\cdot}s'^{\cdot}s^{\cdot}}\,\dfrac{r'^{\cdot}s'^{\cdot}\varrho^{\prime\prime}+r^{\cdot}s^{\cdot}[\varrho^{\cdot\cdot}+(\varrho^{\cdot})]}{[(\varrho')+\varrho^{\prime\prime}][(\varrho^{\cdot})+\varrho^{\cdot\cdot}]-\varrho^{\cdot\cdot}\varrho^{\prime\prime}}\,\varepsilon e. \end{cases}$$

Darf man die $\varrho^{\cdot\cdot}$, $\varrho^{\prime\prime}$ als einander gleich, $= \bar{\varrho}$, ansehen, so wird

$$41)\quad \begin{cases} u^{\cdot} = (R)\,\dfrac{1}{r^{\cdot}r'^{\cdot}s^{\cdot}s'^{\cdot}}\,\dfrac{r'^{\cdot}s'^{\cdot}(\varrho')+\bar{\varrho}\,(r^{\cdot}s^{\cdot}+r'^{\cdot}s'^{\cdot})}{(\varrho^{\cdot})(\varrho')+\bar{\varrho}\,[(\varrho^{\cdot})+(\varrho')]}\,\varepsilon e, \\ u' = (R)\,\dfrac{1}{r'^{\cdot}r^{\cdot}s'^{\cdot}s^{\cdot}}\,\dfrac{r^{\cdot}s^{\cdot}(\varrho^{\cdot})+\bar{\varrho}\,(r'^{\cdot}s'^{\cdot}+r^{\cdot}s^{\cdot})}{(\varrho')(\varrho^{\cdot})+\bar{\varrho}\,[(\varrho')+(\varrho^{\cdot})]}\,\varepsilon e. \end{cases}$$

Gewöhnlich vernachlässigt man die Reibung der Ionen gegen einander oder sieht sie als in der Reibung je des Ion gegen den übrigen Theil der Lösung einbegriffen an. Ersetzen wir für diesen Fall $(\varrho^{\cdot})$ und (ϱ') durch $\varrho^{\cdot}$ und ϱ', so wird

$$42)\qquad u^{\cdot} = \frac{(R)}{r^{\cdot}s^{\cdot}}\,\frac{\varepsilon e}{\varrho^{\cdot}},\quad u' = \frac{(R)}{r'^{\cdot}s'^{\cdot}}\,\frac{\varepsilon e}{\varrho'}.$$

Für die Leitfähigkeit erhalten wir allgemein

$$43_1)\qquad \varkappa = \frac{1}{r^{\cdot}r'^{\cdot}s^{\cdot}s'^{\cdot}}\,\frac{e^2}{[(\varrho')+\varrho^{\prime\prime}][(\varrho^{\cdot})+\varrho^{\cdot\cdot}]-\varrho^{\cdot\cdot}\varrho^{\prime\prime}}$$
$$\big(N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot 2}\{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot\cdot}+r'^{\cdot}s'^{\cdot}[\varrho^{\prime\prime}+(\varrho')]\}+N'\varepsilon'^2\{r'^{\cdot}s'^{\cdot}\varrho^{\prime\prime}+r^{\cdot}s^{\cdot}[\varrho^{\cdot\cdot}+(\varrho^{\cdot})]\}\big)$$

oder

$$43_2)\qquad \varkappa = \frac{1}{r^{\cdot}r'^{\cdot}s^{\cdot}s'^{\cdot}}\,\frac{N\varepsilon^2e^2}{[(\varrho')+\varrho^{\prime\prime}][(\varrho^{\cdot})+\varrho^{\cdot\cdot}]-\varrho^{\cdot\cdot}\varrho^{\prime\prime}}$$
$$\big(r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot\cdot}+r'^{\cdot}s'^{\cdot}\varrho^{\prime\prime}+r^{\cdot}s^{\cdot}[\varrho^{\cdot\cdot}+(\varrho^{\cdot})]+r'^{\cdot}s'^{\cdot}[\varrho^{\prime\prime}+(\varrho')]\big).$$

Sodann für $\varrho^{\cdot\cdot} = \varrho^{\prime\prime} = \bar{\varrho}$

$$44)\qquad \varkappa = \frac{1}{r^{\cdot}r'^{\cdot}s^{\cdot}s'^{\cdot}}\,\frac{N\varepsilon^2e^2}{[(\varrho')+\bar{\varrho}][(\varrho^{\cdot})+\bar{\varrho}]-\bar{\varrho}^2}$$
$$\big(r^{\cdot}s^{\cdot}(\varrho^{\cdot})+r'^{\cdot}s'^{\cdot}(\varrho')+2\bar{\varrho}\,(r^{\cdot}s^{\cdot}+r'^{\cdot}s'^{\cdot})\big).$$

Zuletzt, wenn man ϱ vernachlässigt,

$$45)\qquad \varkappa = \left(\frac{1}{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot}}+\frac{1}{r'^{\cdot}s'^{\cdot}\varrho'}\right)N\varepsilon^2e^2$$

und die Aequivalentleitfähigkeit ist im Falle, dass keine Nebenvorgänge stattfinden,

$$46)\qquad \lambda = \left(\frac{1}{r^{\cdot}s^{\cdot}\varrho^{\cdot}}+\frac{1}{r'^{\cdot}s'^{\cdot}\varrho'}\right)\alpha\varepsilon^2e^2.$$

Wir nehmen ferner an, dass es sich um eine Mischung von binären Elektrolyten handelt. Charakterisiren wir die Elektrolyte durch die Buchstaben a, b, c u. s. f., so haben wir

47) $$\varkappa = \eta_a (v_a^{\cdot} + v_a') \varepsilon_a \alpha_a e^2 + \eta_b (v_b^{\cdot} + v_b') \varepsilon_b \alpha_b e^2 + \eta_c (v_c^{\cdot} + v_c') \varepsilon_c \alpha_c e^2 + \cdots$$

woselbst

48) $$\frac{\eta_a}{(\overline{\nu\varepsilon})_a} = (N_{12})_a, \quad \frac{\eta_b}{(\overline{\nu\varepsilon})_b} = (N_{12})_b, \quad \frac{\eta_c}{(\overline{\nu\varepsilon})_c} = (N_{12})_c.$$

Setzen wir

49) $$\frac{\eta}{(\overline{\nu\varepsilon})_a + (\overline{\nu\varepsilon})_b + (\overline{\nu\varepsilon})_c + \cdots} = (N_{12})_a + (N_{12})_b + (N_{12})_c + \cdots,$$

so können wir für diesen Fall als Aequivalentfähigkeit definiren

50) $$\lambda = \frac{\varkappa}{\eta} = \frac{\eta_a}{\eta} (v_a^{\cdot} + v_a') \varepsilon_a \alpha_a e^2 + \frac{\eta_b}{\eta} (v_b^{\cdot} + v_b') \varepsilon_b \alpha_b e^2 + \frac{\eta_c}{\eta} (v_c^{\cdot} + v_c') \varepsilon_c \alpha_c e^2 + \cdots$$

Zu beachten ist, dass die Dissociationsgrössen α der Elektrolyte in der gemeinsamen Lösung nicht denen gleich zu sein brauchen, die sich unter sonst gleichen Verhältnissen einstellen würden, wenn jedes der Elektrolyte allein in der Lösung sich befände. Findet Isohydrie statt (Bd. 3, 1, S. 111 ff.), so ist das allerdings der Fall. Wenn dann die v in der gemeinsamen Lösung die gleichen Werthe haben, wie in Lösungen jedes Elektrolytes für sich, so ist für solche isohydrische Elektrolyte

51) $$\varkappa = \varkappa_a + \varkappa_b + \varkappa_c + \cdots = \eta_a \lambda_a + \eta_b \lambda_b + \eta_c \lambda_c + \cdots$$

52) $$\lambda = \frac{\eta_a}{\eta} \lambda_a + \frac{\eta_b}{\eta} \lambda_b + \frac{\eta_c}{\eta} \lambda_c + \cdots$$

Hierauf hat Herr Arrhenius hingewiesen.

Da an der Leitung immer die gleichen Elektrovalenzen betheiligt sind, muss man noch haben

53) $$(N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_a + (N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_b + (N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_c + \cdots = (N'\varepsilon')_a + (N'\varepsilon')_b + (N'\varepsilon')_c + \cdots,$$

oder, nach Gleichung 14),

54) $$(N_{12})_a (\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_a \alpha_a + (N_{12})_b (\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_b \alpha_b + (N_{12})_c (\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot})_c \alpha_c + \cdots = (N_{12})_a (\nu'\varepsilon')_a \alpha_a + (N_{12})_b (\nu'\varepsilon')_b \alpha_b + (N_{12})_c (\nu'\varepsilon')_c \alpha_c + \cdots$$

Wenn die Elektrolyte keine Ionen gemeinsam haben, so fordert diese Gleichung, dass sie für jedes Elektrolyt für sich erfüllt wird, alsdann ist allgemein

$$N^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} = N'\varepsilon' \quad \text{oder} \quad \nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} = \nu'\varepsilon'.$$

Davon ist in der Gleichung 47) schon Gebrauch gemacht.

Die Bewegungsgleichungen auch für diesen Fall aufzustellen und aufzulösen, hat nicht die geringste Schwierigkeit, aber im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch keinen Werth.

d) Leitfähigkeit und Reibung.

Wir kehren zum einfachen Fall eines binären Elektrolytes zurück, und zwar zur Gleichung unter 46), S. 586, und der ihr entsprechenden

1) $$\varkappa = \eta \left(\frac{\Delta'}{\varrho'} + \frac{\Delta''}{\varrho''} \right) \varepsilon \alpha e,$$

woselbst

$$\Delta' = \frac{\varepsilon e}{r' s'}, \quad \Delta'' = \frac{\varepsilon e}{r'' s''}$$

gesetzt ist.

Führen wir für die beiden ϱ', ϱ'' einen mittleren Werth ϱ ein, so geht diese Gleichung über in

2) $$\varkappa = \frac{\eta}{\varrho} (\Delta' + \Delta'') \varepsilon \alpha e,$$

und indem

3) $$(\Delta' + \Delta'') \varepsilon e = F$$

gesetzt wird, in

4) $$\varkappa \varrho = \eta F \alpha, \quad \lambda \varrho = F \alpha.$$

Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen in den Lösungen und mit ihnen die Leitfähigkeiten würden also bei gleicher Dissociation den Reibungscoëfficienten umgekehrt proportional gehen müssen.

Folgende Zusammenstellung ist einer Abhandlung des Herrn Arrhenius[1]) entnommen. Sie bezieht sich auf Normallösungen (ein Grammäquivalent Elektrolyt in 1 Liter Lösung) in Wasser. Die Einheiten sind willkürlich, es kommt nur auf den Gang an:

Substanz	Reibung ϱ	Leitfähigkeit $\varkappa$
Jodkalium	0,912	968
Kaliumnitrat	0,959	752
Chlorammonium	0,977	907
Chlorkalium	0,978	919
Natriumnitrat	1,051	617
Chlornatrium	1,093	695
$^1/_2$ Kaliumsulfat	1,101	672
$^1/_2$ Chlorbaryum	1,107	658
$^1/_2$ Kaliumcarbonat	1,142	660
Chlorlithium	1,147	591
$^1/_2$ Zinkchlorid	1,189	514
$^1/_2$ Natriumsulfat	1,230	475
Kaliumacetat	1,258	594
$^1/_2$ Lithiumsulfat	1,299	386
$^1/_2$ Zinksulfat	1,362	249
$^1/_2$ Kupfersulfat	1,368	241
$^1/_2$ Magnesiumsulfat	1,379	270

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 295 (1887).

Eine vollständige Umkehrung des Ganges von $\varkappa$ gegen ϱ ist selbstverständlich nicht zu erwarten, da erstens das Lösungsmittel allein nicht entscheidend ist, sondern auch das Elektrolyt (und jedes seiner Ionen) in Frage kommt, und zweitens auch nicht gleiche Dissociation vorausgesetzt werden kann. Im Allgemeinen aber fällt $\varkappa$ mit wachsendem ϱ. Herr Massoulier [1]) fügte zu wässerigen Kupfersulfatlösungen Glycerin hinzu, um die Zähigkeit der Lösung zu erhöhen und bestimmte innere Reibung und elektrischen Widerstand. Er fand:

Glycerinzusatz	Verdünnung 15, Temp. 15° C.		Verdünnung 40, Temp. 0° C.	
	ϱ	σ	ϱ	σ
0	100	100	100	100
$^1/_{48}$	105	104	—	—
$^1/_{24}$	114	111	—	—
$^1/_{12}$	132	126	—	—
$^1/_8$	—	—	153	140
$^1/_6$	160	161	—	—
$^1/_4$	—	—	243	205
$^1/_3$	298	289	—	—

Die Parallelität der Reihen ist unverkennbar.

Die Herren Reyher [2]) und Wagner [3]) haben für eine Anzahl verdünnter wässeriger Lösungen die Reibungscoëfficienten bei 25° C. bestimmt. Bildet man mit den von Herrn Kohlrausch und Holborn gegebenen Zahlen für die Aequivalentleitfähigkeit λ, nachdem man diese auf 25° C. umgerechnet hat, die Producte $\varrho\lambda$, so gelangt man für zwölf Stoffe zu folgender Zusammenstellung (alle Grössen in c, g, s gerechnet):

Elektrolyt	LiCl	KCl	$^1/_2BaCl_2$	$^1/_2CdCl_2$	$^1/_2Ca(NO_3)_2$	$^1/_2CaCl_2$	$^1/_2Cd(NO_3)_2$	$^1/_2CdSO_4$	$^1/_2MgSO_4$	$^1/_2H_2SO_4$	$C_2H_4O_2$	HNO_3
$10^{-3}\psi$	$220\,(\varrho\lambda)_{25^0}$											
1	163	219	178	57	142	167	144	72	90	458	3,1	699
2	170	228	185	74	152	181	156	77	94	452	4,6	720
4	175	237	196	106	177	189	168	83	103	459	6,6	743
8	186	248	207	110	179	199	183	96	104	485	9,4	767

Hiernach ist erstens die Grösse $\varrho\lambda$ von der Natur des Elektrolyts abhängig; sie findet sich für Salpetersäure (und auch für Salzsäure) mehr als 80- bis 200 mal so gross wie für Essigsäure. Zweitens wächst

[1]) Jahn, Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 94 (1905). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 750 (1888). — [3]) Ibid. 5, 35 (1890).

die Grösse mit steigender Verdünnung, und zwar, weil λ rascher ansteigt als ϱ abnimmt (bei KCl nimmt übrigens ϱ zu).

Ich habe aus anderen Versuchen über Reibung [1]) und ebenfalls unter Benutzung der Kohlrausch-Holborn'schen Zahlen zum Theil auch für höhere Concentrationen von wässerigen Lösungen des ersten und des sechsten bis neunten in der obigen Zusammenstellung genannten Salzes das Product $\varrho\lambda$ (jedoch für 18° C.) gerechnet. Es fand sich, wenn P Gewichtsprocent bedeutet:

Elektrolyt							
Li Cl		$\frac{1}{2}$ Ca Cl_2		$\frac{1}{2}$ Cd $(NO_3)_2$		$\frac{1}{2}$ Cd SO_4	
P	$220\,(\varrho\lambda)_{18°}$	P	$220\,(\varrho\lambda)_{18°}$	P	$220\,(\varrho\lambda)_{18°}$	P	$220\,(\varrho\lambda)_{18°}$
26,9	88	39,75	83	22,4	60	22,0	33
13,9	83	31,6	97	15,7	62	14,7	34
7,75	86	15,2	90	7,8	69	7,1	38

Die Zahlen sind wegen der erforderlich gewesenen Umrechnungen auf gleichen Gehalt und gleiche Temperatur für Reibungscoëfficient und Leitfähigkeit mit erheblicher Unsicherheit behaftet. Sie schliessen sich auch in keiner Weise den früheren an, indem sie gegen diese fast um die Hälfte zu klein sind. Sie kommen darum nur relativ in Betracht. In diesem Sinne aber bestätigen sie im Durchschnitt das frühere Ergebniss, denn auch hier nehmen die Zahlen mit wachsender Concentration der Lösung im Wesentlichen ab. Da sich dieses übrigens bei noch vielen anderen Lösungen nachweisen lässt, kann man wohl allgemein behaupten, dass ein constantes Verhältniss zwischen Leitfähigkeit und Reibung nicht besteht, sondern dass dieses Verhältniss von der Natur des Elektrolytes wie von der Concentration abhängt. Bedenkt man ferner, dass die Dissociation sowohl für sehr concentrirte als für sehr verdünnte Lösungen nur wenig noch von der Concentration abhängig sein wird, so scheint es nicht unberechtigt, anzunehmen, dass $\varrho\lambda$ mit geringer Variabilität beginnt, ein Maximum der Variabilität erreicht und mit geringer Variabilität endet. Vielleicht wird die passendste Darstellung sein

$$\varrho\lambda = A\,\frac{c+\alpha}{c+\beta}.$$

Wenn α, β Mittelwerthe zwischen den Werthen der für grösste Concentrationen und für kleinste erhaltenen Zahlen bedeuten, wird $\varrho\lambda$ für grosse c fast gleich A und für kleine c fast gleich $A\,\frac{\alpha}{\beta}$. Leider reicht das vorliegende Material nicht aus, irgend welche entscheidende Berechnung auszuführen. Doch zeigt sich bald, dass eine Gleichung

[1]) Winkelmann's Handbuch der Physik 1 (1), 589 (1891).

der angegebenen Art sich den Beobachtungen einigermaassen anpassen lässt, während eine dreigliederige quadratische Gleichung vielfach versagt. Eine andere Form wird sich später ergeben.

Parallelität herrscht auch hinsichtlich des Einflusses der Temperatur auf Reibung und Leitfähigkeit, wie aus folgenden Ermittelungen des Herrn Grotrian[1]) erhellt, in der $f = \frac{1}{\varrho}$ die Fluidität der Lösung bezeichnet:

Substanz	Gewichtsprocent	$\varrho \frac{d\frac{1}{\varrho}}{d\vartheta} = \frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}$	$\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}$
HNO_3	6,2	227	148
	12,4	211	143
	18,6	200	138
	24,8	174	138
	31,0	184	140
	37,2	181	146
HCl	5	239	159
	10	214	157
	15	190	155
	20	185	153
KCl	10,2	219	189
	22,2	191	168

Die folgende Zusammenstellung des gleichen Forschers[2]) bezieht sich auf Lösungen von Schwefelsäure, Natronlauge und Essigsäure:

Schwefelsäure			Natronlauge			Essigsäure		
P	$\left(\frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}\right)_{18}$	$\left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$	P	$\left(\frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}\right)_{18}$	$\left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$	P	$\left(\frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}\right)_{18}$	$\left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18}$
5	—	0,0121	—	—	—	2,1	0,0216	—
10	0,0249	0,0128	10	—	0,0218	5	—	0,0163
20	0,0287	0,0145	20	0,0368	0,0301	5,7	0,0272	—
30	0,0258	0,0162	30	—	0,0452	10	—	0,0199
40	0,0249	0,0178	37,7	0,0721	—	10,8	0,0291	—
50	0,0242	0,0193	40	—	0,0652	15	—	0,0174
60	0,0259	0,0213				15,3	0,0303	—
70	0,0302	0,0256				20,5	0,0310	0,0179
82	0,0423	0,0365				25	0,0315	0,0182
84,5	0,0432	0,0369				27,7	0,0316	—
87,5	0,0421	0,0344				30	—	0,0186

[1]) Pogg. Ann. 157, 248 (1876). — [2]) Wiedem. Ann. 8, 525 (1879).

Wegen weiterer Angaben (für $KHSO_4$, NaCl, KCl, JCl, BaCl, $SrCl_2$, $CaCl_2$, KBr, KJ, NaJ, KNO_3, NH_4NO_3, $NaNO_3$, K_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4, $MgSO_4$) sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Es zeigt sich immer das gleiche, die Temperaturcoëfficienten von Fluidität und Leitung gehen im Wesentlichen gleich mit wachsender Concentration. Bildete Herr Grotrian das Verhältniss dieser Coëfficienten, nämlich

$$\psi = \left(\frac{1}{f}\frac{df}{d\vartheta}\right)_{18} : \left(\frac{1}{\varkappa}\frac{d\varkappa}{d\vartheta}\right)_{18},$$

so erhielt er:

	KCl			KBr		KJ				
P	10,23	22,22	14,02	23,16	34,64	8,42	17,02	33,04	45,98	54,0
ψ . . .	1,16	1,14	1,15	1,17	1,14	1,19	1,15	1,17	1,16	1,11

	NH_4Cl				$MgSO_4$			
P	5	10	15	20	5	10	15	20
ψ . . .	1,19	1,23	1,17	1,19	1,14	1,17	1,23	1,24

Beim Kaliumjodid ist ein Gang der Zahlen für ψ bestimmt angedeutet, und zwar fällt ψ mit wachsender Concentration, jedoch sind auch hier die Abweichungen von einem Mittelwerthe nur gering. Bei $MgSO_4$ ist der Gang erheblicher und umgekehrt wie bei NH_4Cl. Noch kräftiger ausgesprochen ist er bei Schwefelsäure. Für dieses Elektrolyt haben wir

P	10	20	30	40	50	60	70	82	84,5	87,5
ψ	1,95	1,63	1,59	1,40	1,25	1,22	1,18	1,16	1,17	1,22

Aehnlich verhält sich Essigsäure. Man hat

P	5	10	15	20	25	27,7
ψ	1,61	1,44	1,72	1,73	1,73	1,70

Die Zahlen fallen, um später wieder zu steigen. Es ist also alles vertreten, Constanz, Fallen, Steigen, Fallen und Steigen.

Die Mittelzahlen für die vier zuerst genannten Salze sind:

KCl	KBr	KJ	NH_4Cl
1,15	1,15	1,16	1,19

Sie stimmen mit einander sehr genau überein und ergeben als Gesammtmittel 1,16, also denselben Betrag, der bei Schwefelsäure als Minimum gilt[1]).

Für andere Elektrolyte, für die sich Mittelwerthe bilden lassen, finde ich folgende Zahlenwerthe:

[1]) Zu vergleichen auch Friedländer, Zeitschr. f. physik. Chem. **38**, 383 (1901), eine Arbeit, auf die ich leider zu spät aufmerksam geworden bin und deren Ergebnisse nicht in jeder Hinsicht dem obigen entsprechen.

Verbindung	NaCl	LiCl	BaCl	$SrCl_2$	$CaCl_2$	NaJ	NaHO	KNO_3	$NaNO_3$	K_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4
P (durchschnittlich) .	15	15	15	8	27	30	29	12	18	8	17	9
ψ	1,13	1,11	1,13	1,13	1,15	1,16	1,21	1,12	1,09	1,14	1,15	1,02

Sie sind von derselben Grössenordnung wie die für die früher aufgeführten fünf Salze. Das ist immerhin bemerkenswerth und würde für die Anschauung des Herrn F. Kohlrausch sprechen, dass sich vielfach nicht die Ionen als solche bewegen, sondern eingehüllt von einer Dampfhülle; die Reibung geschähe dann bei allen diesen Ionen in gleicher Weise. Indessen müssen die Säuren sicher ausgenommen werden, und leider fehlen entsprechende Beobachtungen für verdünnte Lösungen.

Hiernach wäre man jedoch geneigt, zu setzen

$$\varkappa = Bf^{1/\psi},$$

woselbst ψ eine positive Zahl bedeutete, für viele Salze fast unabhängig von der Concentration bestände und fast gleichen Werth besässe. B freilich könnte noch selbst Function der Concentration sein. Da $f = \frac{1}{\varrho}$ ist, hätten wir auch

$$\varkappa\varrho = B\varrho^{\frac{\psi-1}{\psi}}.$$

Nun sahen wir, dass im Allgemeinen $\varkappa\varrho$ mit wachsender Verdünnung ansteigt. Da ϱ gleichzeitig abnimmt, müsste, wenn B nicht von der Concentration abhängen soll, entweder $\frac{\psi-1}{\psi}$ negativ sein oder mit der Concentration variiren. Es scheint aber diese Grösse stets positiven Werth zu besitzen, zwischen 0 und $1/2$, also sollte das zweite zutreffen, und zwar müsste ψ mit wachsender Concentration zunächst abnehmen. Nach den obigen Zahlen findet letzteres statt bei Kaliumjodid, Schwefelsäure, Essigsäure, wenigstens bis zu gewissen Concentrationen, wogegen bei Magnesiumsulfat sich gerade der umgekehrte Gang findet. Es wird daher zweckmässiger sein, anzunehmen, dass auch B von der Concentration abhängt. Da, wie die Erfahrung an festen Elektrolyten zeigt, $\varkappa$ auch für $f = 0$ noch endliche Werthe besitzen kann, wird man geneigt sein, allgemeiner zu schreiben

$$\varkappa = A + Bf^{\frac{1}{\psi}}, \quad \varkappa\varrho = A\varrho + B\varrho^{\frac{\psi-1}{\psi}}.$$

Sollte jedoch ψ mit steigender Verdünnung ins Unbegrenzte wachsen, so könnte es bei der einfacheren Formel mit $A = 0$ sein Bewenden haben. Aehnliche Untersuchungen und Rechnungen finden sich auch

bei den Herren Jones und Carroll[1]) für Lösungen von Jodiden und Nitraten in Aethylalkohol und Methylalkohol und in Gemischen dieser Alkohole mit Wasser. Sie kommen zum Ergebniss, dass die Abnahme der Leitfähigkeit von Lösungen in Gemischen von Wasser und den Alkoholen wesentlich der erhöhten Reibung zuzuschreiben ist, und dass die Leitfähigkeit als Product erscheint von Dissociation und Fluidität, was später noch näher auszuführen sein wird.

Bei der Wichtigkeit der Sache, und weil mir eine ausreichende Behandlung der beiden Erscheinungen, mit denen wir es hier zu thun haben, doch noch zu fehlen scheint, gehe ich sogleich noch weiter auf die Beziehungen zwischen Reibung und Leitfähigkeit ein.

Zuerst sei bemerkt, dass auch Lösungen vorhanden sind, bei denen die Reibung mit wachsendem Gehalt am Elektrolyt nicht zunimmt, sondern im Gegentheil abnimmt. Eine wässerige Lösung, bei der dieses unter allen Umständen stattfindet, habe ich allerdings nicht ermitteln können, vielmehr scheint mit steigender Temperatur das normale Verhältniss sich wieder herzustellen. So fällt die Reibung der wässerigen Lösungen von NH_4Cl, NH_4Br, KNO_3 mit steigender Concentration zwar bei 10° C., steigt aber bei 20° und noch höherer Temperatur. Bei diesen Lösungen und niedriger Temperatur wächst deshalb das Product $\varkappa\varrho$ mit wachsender Concentration langsamer als $\varkappa$ für sich allein, während $\lambda\varrho$ rascher fällt als λ. Nach Herrn J. Wagner[2]) findet ähnliches statt bei alkoholischen und anderen Lösungen von Nitrobenzol, Cyanbenzol, Nitromethan, Allylsenföl, o-, m- und p-Nitrotoluol. Ich führe einige von ihm mitgetheilte Zahlen des Herrn J. Mühlenbein an:

Cyanbenzol				Nitromethan		Allylsenföl		Nitrobenzol	
C_2H_5OH		C_4H_9OH		C_2H_5OH		C_7H_5OH		C_4H_9OH	
Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ	Gew.-Proc.	ϱ
0	1	0	1	0	1	0	1	0	1
1,29	0,9958	—	—	—	—	—	—	—	—
2,58	0,9883	—	—	—	—	—	—	—	—
5,15	0,9784	7,72	0,8005	6,11	0,9015	—	—	—	—
10,31	0,9539	15,44	0,6751	12,21	0,8210	10,01	0,9237	—	—
20,62	0,9210	30,89	0,5282	24,43	0,7037	20,01	0,8523	15,01	0,7591
39,84	0,8949	—	—	—	—	40,02	0,7331	30,03	0,6372
51,55	0,8785	61,78	0,3965	48,86	0,5704	61,82	0,6512	60,05	0,5277
75,96	0,9091	77,08	0,3701	71,84	0,5143	80,05	0,5995	73,71	0,5022
—	—	88,72	0,3617	92,59	0,5003	86,67	0,5879	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	96,97	0,4891
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	1,0768	100	0,3682	100	0,5385	100	0,6100	100	0,5493

[1]) American Chemical Journal 32, 860 ff. (1904). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 46, 867 (1903).

Hier kommt die bezeichnete Erscheinung zu Tage bei Allylsenföl in C_3H_5OH. Bei allen anderen Lösungen findet die Abnahme der Reibung mit steigender Concentration nur bis zu einer bestimmten Concentration statt, von der ab die Reibung anwächst. Gleichen Gang zeigen auch die Nitrotoluole in C_2H_5OH und finden wir ebenfalls bei wässerigen Lösungen, so insbesondere von Kaliumjodid bei 10° und 30°, wofür ich als Beispiel die Zahlen nach Herrn Sprung[1]) anführe $\left(\text{in specifischen Zähigkeiten } \varkappa = \frac{100\,\varrho}{\varrho_{H_2O}}\right)$:

Gewichtsprocent KJ	8,42	17,02	33,03	45,98	54,0
$\varkappa$ bei 10° C.	69,5	65,3	61,8	63,0	68,8
$\varkappa$ bei 30° C.	44,0	42,9	42,9	45,2	48,5
$\varkappa$ bei 50° C.	31,3	31,4	32,4	35,3	37,6

Die Zahlen für 50° sind hinzugefügt, um zu zeigen, dass bei höherer Temperatur wieder der normale Verlauf eintreten kann. Aehnlich verhält sich NH_4NO_3. Hiernach wäre es nicht zu verwundern, wenn auch der Gang von $\varkappa$ nicht immer nach einer Richtung hin geschieht. Doch sind leider die Verhältnisse zahlenmässig nicht zu verfolgen.

Von Interesse ist sodann, worauf Herr J. Wagner noch hinweist, dass für die Grösse der Reibung auch die relative Menge des Lösungsmittels entscheidend ist. Bezieht man in wässerigen Lösungen beispielsweise die Reibung auf gleiche Grammäquivalente der gelösten Substanz, so zeigt der Regel nach von zwei Lösungen diejenige die grössere Reibung, welche die grössere Menge Wasser enthält, d. h. in der die gelöste Substanz absolut den geringeren Raum einnimmt. Das ist freilich unerwartet in denjenigen Fällen, in denen die gelöste Substanz zur Vergrösserung der Reibung beiträgt. Doch lasse ich einige Angaben folgen, die sich auf Normallösungen $10^{-3}\varphi = 1$ in Wasser beziehen und wohl auf 25° C. Es bedeutet W die Masse Wasser in 100 g Lösung, ϱ die Reibung, bezogen auf die Reibung des reinen Wassers bei gleicher Temperatur als Einheit:

	W	ϱ		W	ϱ		W	ϱ
$NiSO_4$.	999,92	1,3615	$ZnSO_4$.	998,44	1,3671	$CoSO_4$.	997,47	1,3543
$NiCl_2$ . .	994,30	1,2055	$ZnCl_2$ . .	990,85	1,1890	$CoCl_2$ . .	992,15	1,2041
$Ni(NO_3)_2$	984,11	1,1800	$Zn(NO_3)_2$	981,06	1,1642	$Co(NO_3)_2$	981,36	1,1657
$CuSO_4$.	999,17	1,3580	$MgSO_4$.	998,19	1,3673	$MnSO_4$.	997,27	1,3640
$CuCl_2$ . .	985,15	1,2050	$MgCl_2$.	987,87	1,2015	$MnCl_2$.	988,35	1,2089
$Cu(NO_3)_2$	981,66	1,1792	$Mg(NO_3)_2$	976,98	1,1706	$Mn(NO_3)_2$	979,46	1,1831

[1]) Winkelmann's Handbuch der Physik, l. c.

	W	ϱ		W	ϱ		W	ϱ
$CdSO_4$.	993,27	1,3476	—	—	—	Li_2SO_4 .	989,24	1,2905
$CdCl_2$ . .	986,45	1,1342	$BaCl_2$ . .	984,25	1,1228	LiCl . .	981,82	1,1423
$Cd(NO_3)_2$	977,86	1,1648	$Ba(NO_3)_2$	972,86	1,0893	—	—	—
—	—	—	Na_2SO_4 .	989,54	1,2291	K_2SO_4 .	979,27	1,1051
$CaCl_2$ . .	989,15	1,1563	NaCl . .	982,40	1,0973	KCl . .	972,05	0,9872
$Ca(NO_3)_2$	977,56	1,1172	$NaNO_3$.	970,32	1,0655	KNO_3 .	959,36	0,9753
—	—	—						
$SrCl_2$ . .	988,35	1,1411						
$Sr(NO_3)_2$	976,36	1,1150						

In verticaler Richtung stimmt die Regel durchaus, immer findet sich vom Sulfat, Chlorid zum Nitrat ein Abfall der Reibung. Die einzige Ausnahme bilden die Cadmiumsalze, in denen das Nitrat dem Chlorid voraufgeht. Horizontal sind die Zahlen nach der Grösse der Wasserwerthe geordnet. Hier aber gilt die Regel nur in grossen Zügen, es finden sich auch mannigfache Abweichungen, wie ein Blick auf die Zusammenstellung schon lehrt. Noch erheblichere Abweichungen von der Regel lehrt die folgende Zusammenstellung, wie sie in gleicher Form auch von Herrn J. Wagner gegeben ist:

	W	ϱ		W	ϱ		W	ϱ
NaCl . .	982,40	1,0973	$BeSO_4$.	992,52	1,3600	$Al_2(SO_4)_3$	940,87	1,4064
LiCl . .	981,82	1,1423	$CoCl_2$ . .	992,15	1,2041	RbCl . .	940,15	0,9846
HCl . .	981,28	1,0671				CsCl . .	939,05	0,9775
H_2SO_4 .	981,26	1,0898						
$Zn(NO_3)_2$	981,06	1,1642						

Ueberhaupt beachte man, dass dem Aluminiumsulfat ganz im Gegensatz zu der Regel bei kleinster Wassermenge die grösste Reibung zugehört. Auch Cäsiumchlorid und Rubidiumchlorid zeigen im Verhältniss zur Wassermenge der Lösung eine viel zu grosse Reibung. Hiernach können wir sagen, dass bei den genannten Salzen (Sulfaten, Chloriden, Nitraten) bei gleichem Metall und gleicher Molekelnzahl allerdings die Reibung mit fallender Wassermenge der Lösung abnimmt. Da die Moleculargewichte der Anionen der drei Salze jedes Metalles in der Reihe Sulfat, Chlorid, Nitrat für eine Elektrovalenz betragen 48, 35,5, 62, ist eine Beziehung zum Moleculargewicht nicht festzustellen. Ich ordne die Kationen in der Folge der Grösse von ϱ je nach den Anionen und füge die Moleculargewichte der Kationen hinzu:

Sulfate	$\frac{2}{3}$Al	Mg	Zn	Mn	Ni	Be	Cu	Co	Cd	Li_2	Na_2	K_2	H_2	Cs_2
	18,1	24,4	65,4	55	58,7	9,1	63,6	59	112	14,06	46,1	78,30	2	266
Chloride	Mg	Ni	Cu	Co	Mn	Zn	Ca	Li_2	Sr	Cd	Ba	Na_2	K_2	Rb_2
	24,4	58,7	63,6	59	55	65,4	40	14,06	87,6	112	137,4	46,1	78,3	170,8
Nitrate	Mg	Ni	Cu	Mn	Co	Cd	Zn	Ca	Pb	Sr	Ba	Na_2	H_2	K_2	Tl_2
	24,4	58,7	63,6	55	59	112	65,4	40	206,9	87,6	137,4	46,1	2	78,3	408,2

Alle drei Reihen mit einander stimmen nur höchstens im Gliede Mg, Na, K überein. Zwischen der zweiten und dritten Reihe für sich ist die Uebereinstimmung eine grössere, sie erstreckt sich mindestens auf sechs Glieder, und bei anderen Gliedern handelt es sich zweimal nur um einen Wechsel um eine Stelle. Auch ist, wenn von den Verbindungen mit H abgesehen wird, ein gewisser Zusammenhang mit dem periodischen System der Elemente nicht zu verkennen; ich weise auf die Folge Li, Na, K in allen Reihen, auf die Ca, Sr, Ba in der zweiten und dritten Reihe hin. Aber mehr als dieses lässt sich nicht entnehmen. In Bezug auf das Anion haben wir also ebenso wenig eine einfache und zutreffende Regel wie hinsichtlich des Kations; für Gruppen von Salzen mit gleichem Anion fällt die Reibung mit steigendem Moleculargewicht des Kations.

Herrn J. Wagner's [1]) frühere Versuche zeigen, dass die in Frage stehende Regel gleicher Weise auch für höhere Verdünnungen gilt; sie findet sich bis zur höchsten angewendeten Verdünnung von $10^{-3}\varphi = 8$ bestätigt. Umgekehrt bei höheren Concentrationen trifft sie gleichfalls zu, wie eine Vergleichung der in Winkelmann's Handb. der Physik [2]) enthaltenen Zahlen lehrt. Doch sind hier die Ausnahmen (ob wirkliche oder scheinbare, vermag ich bei der Ungleichmässigkeit des Materials nicht zu entscheiden) viel häufiger als in niedrigen Concentrationen. Die Temperatur scheint für die Gültigkeit der Regel nicht von Bedeutung zu sein.

Wir haben nur Sulfate, Chloride und Nitrate berücksichtigt. Für Salze mit anderen Anionen liegen zu wenig Angaben vor, als dass sich etwas Bestimmtes aussagen liesse. Doch scheinen die Chromate ihre Stelle zwischen den Sulfaten und den Chloriden zu haben, die Bromide auf die Nitrate, die Jodide auf die Bromide zu folgen.

Eine ausgedehnte Reihe von Angaben bieten die schon benutzten Bestimmungen des Herrn Reyher für Natriumsalze [3]). Bei $10^{-3}\varphi = 1$ bis 8 und $\tau = 25^0$ C. ist:

Formel		$NaCHO_2$		$NaC_2H_3O_2$		$NaC_3H_5O_2$	
ϱ	$10^{-3}\varphi = 1$	1,2069	0,1846	1,3915	0,1465	1,5380	0,1387
	$10^{-3}\varphi = 2$	1,0947	0,0859	1,1806	0,0546	1,2352	0,0581
	$10^{-3}\varphi = 4$	1,0447	0,0442	1,0889	0,0233	1,1122	0,0241
	$10^{-3}\varphi = 8$	1,0231	0,0208	1,0439	0,0109	1,0548	0,0111

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 31 (1890). — [2]) 1 (1), 589 (1891). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 749 (1888).

Formel		$NaC_4H_7O_2$	$NaC_5H_9O_2$	$NaC_6H_{11}O_2$
ϱ	$10^{-3}\varphi = 1$	1,6773 0,0997	1,7770 0,1191	1,8961
	$10^{-3}\varphi = 2$	1,2933 0,0898	1,3331 0,0439	1,3770
	$10^{-3}\varphi = 4$	1,1363 0,0209	1,1572 0,0141	1,1713
	$10^{-3}\varphi = 8$	1,0659 0,0114	1,0773 0,0046	1,0819

Die kleineren Zahlen geben die Differenzen der ϱ benachbarter, sich um 1 CH_2 unterscheidender Verbindungen und man sieht, dass bei diesen fettsauren Natriumsalzen die Reibung mit Zunahme der Molekeln an CH_2 stetig ansteigt, jedoch um so weniger, je reicher an CH_2 die Verbindung schon ist.

Das Gleiche gilt für die fetten Säuren:

Formel		$HCHO_2$	$HC_2H_3O_2$	$HC_3H_5O_2$	$HC_4H_7O_2$	$HC_5H_9O_2$
ϱ	$10^{-3}\varphi = 1$	1,0312 0,0819	1,1131 0,0837	1,1968 0,0835	1,2803	—
	$10^{-3}\varphi = 2$	1,0169 0,0427	1,0596 0,0395	1,0991 0,0326	1,1317	—
	$10^{-3}\varphi = 4$	1,0092 0,0212	1,0304 0,0167	1,0471 0,0166	1,0637 0,0113	1,0750
	$10^{-3}\varphi = 8$	1,0049 0,0122	1,0171 0,0093	1,0264 0,0044	1,0308 0,0067	1,0375

Doch ist hier der Anstieg bei gleicher Concentration anscheinend stets der gleiche. Ferner sind hier die Differenzen wesentlich kleiner als bei den Salzen, woraus folgen würde, dass der Eintritt einer Natriummolekel an Stelle der Wasserstoffmolekel den Einfluss der Molekel CH_2 erheblich verstärkt, jedoch um so weniger verstärkt, je mehr CH_2-Molekeln in der Verbindung schon enthalten sind [1]).

Die Untersuchungen des Herrn Gartenmeister [2]) bestätigen diese besonderen Ergebnisse nur zum Theil. Sie sind aber nicht an Lösungen ausgeführt, sondern an den reinen Stoffen, für welche selbstverständlich, da es sich wesentlich um eigene innere Reibung, nicht um Reibung gegen das Lösungsmittel handelt, andere Gesetze gelten können. Doch lässt sich aus ihnen entnehmen, dass im Allgemeinen auch bei reinen organischen stickstofffreien Verbindungen — Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Säuren, Aethern, Ketonen und Estern — die Reibung mit wachsendem CH_2-Gehalt der Molekeln zunimmt, unter Umständen auch mit wachsendem Cl- oder J-Gehalt oder O-Gehalt.

Bei anderen Säuren giebt umgekehrt die Zunahme der Verbindung um ein CH_2 eine Verringerung der Reibung. Dieses Verhältniss findet statt zwischen benzoësaurem Natrium und salicylsaurem. Wir haben

[1]) Vergl. die entsprechenden Ergebnisse des Herrn P. Walden, Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 234 (1906). — [2]) Ibid. **6**, 524 (1890).

Formel		$NaC_7H_5O_2$	$NaC_8H_7O_2$
ϱ	$10^{-3}\varphi = 1$	1,6498 —0,1196	1,5302
	$10^{-3}\varphi = 2$	1,2788 —0,0557	1,2231
	$10^{-3}\varphi = 4$	1,1303 —0,0253	1,1050
	$10^{-3}\varphi = 8$	1,0633 —0,0089	1,0544

Von Interesse ist noch die Betrachtung der unorganischen Säuren im Verhältniss zu ihren Salzen. Es ist, wobei m' das Moleculargewicht des Anion bedeutet:

Formel		HCl	HBr	$HClO_3$	$HClO_4$	HNO_3	H_3PO_4	H_3AsO_4	H_2SO_4
ϱ	$10^{-3}\varphi = 1$	1,0671	1,0320	1,0520	1,0118	1,0266	1,2871	1,2707	1,0898
	$10^{-3}\varphi = 2$	1,0338	1,0164	1,0255	1,0032	1,0115	1,1331	1,1291	—
	$10^{-3}\varphi = 4$	1,0161	1,0095	1,0145	0,9998	1,0052	1,0656	1,0595	—
	$10^{-3}\varphi = 8$	1,0095	1,0068	1,0059	0,9992	1,0027	1,0312	1,0309	—
m'		35,5	80	83,5	99,5	62	$3 \times 31,7$	$3 \times 46,3$	2×32

Eine Beziehung zu den Moleculargewichten ist nicht vorhanden. Bildet man jedoch für die ersten fünf Säuren ihre Differenzen gegen die entsprechenden Natriumsalze, so ergiebt sich:

Formeldifferenz		(Na-H)Cl	(Na-H)Br	$(Na-H)ClO_3$	$(Na-H)ClO_4$	$(Na-H)NH_3$	Mittel
Differenz	$10^{-3}\varphi = 1$	0,0302 —45	0,0319 —28	0,0381 +34	0,0344 — 3	0,0389 +42	0,0347
	$10^{-3}\varphi = 2$	0,0133 —18	0,0135 —11	0,0166 +20	0,0151 + 5	0,0144 — 2	0,0146
	$10^{-3}\varphi = 4$	0,0078 + 3	0,0053 —22	0,0074 — 1	0,0098 +23	0,0070 — 5	0,0075
	$10^{-3}\varphi = 8$	0,0031 — 5	0,0010 —26	0,0058 +22	0,0036 — 0	0,0042 + 6	0,0036

Hiernach hat die Natriumsalzbildung auf die Reibung all dieser fünf Säuren fast den gleichen Einfluss, denn die beigeschriebenen Unterschiede gegen die Mitteldifferenzen sind relativ nicht erheblich. Bei den Natriumsalzen der anderen Säuren sind die Differenzen ganz andere. Sie betragen:

Formeldifferenz		$(Na_2-H_2)SO_4$	$(Na-H)H_2PO_4$	$(Na-H)H_2AsO_4$
Reibungsdifferenz	$10^{-3}\varphi = 1$	0,1393	0,2006	0,2401
	$10^{-3}\varphi = 2$	—	0,0781	0,0934
	$10^{-3}\varphi = 4$	—	0,0381	0,0466
	$10^{-3}\varphi = 8$	—	0,0196	0,0200

Untersuchen wir noch die gleichen Verhältnisse bei den Salzen der anderen in der Zusammenstellung auf S. 593 ff. berücksichtigten Metalle, so ergiebt sich für $10^{-3}\varphi = 1$:

Formel	Reibungsdifferenz gegen H_2SO_4	gegen HCl	gegen HNO_3	Formel	Reibungsdifferenz gegen H_2SO_4	gegen HCl	gegen HNO_3
$Al_2(SO_4)_3$.	0,3166	—	—	$CdSO_4$ . . .	0,2578	0,0671	0,1382
$NiSO_4$ . . .	0,2717	0,1384	0,1534	$CaCl_2$ . . .	—	0,0892	0,0906
$CuSO_4$ . . .	0,2682	0,1389	0,1526	$SrCl_2$ . . .	—	0,0840	0,0884
$ZnSO_4$ . . .	0,2773	0,1219	0,1376	$BaCl_2$ . . .	—	0,0557	0,0627
$MgSO_4$ . .	0,2775	0,1344	0,1440	Na_2SO_4 . .	0,1393	0,0302	0,0389
$CoSO_4$ . . .	0,2645	0,1370	0,1391	Li_2SO_4 . .	0,2007	0,0752	—
$MnSO_4$ . .	0,2742	0,1418	0,1565	K_2SO_4 . . .	0,0153	- 0,0799	- 0,0613

Hier kommt selbst für die Anionen Cl und NO_3 bei demselben Metall Uebereinstimmung der Differenzen nur in wenigen Fällen vor, wie bei Co und bei Ca. Von Metall zu Metall bei gleichem Anion herrscht bessere Uebereinstimmung, so gegen Schwefelsäure bei Ni, Zn, Mg, Mn, gegen Salzsäure bei Ni, Cu, Co, Mn, und bei Cu und Sr, gegen Salpetersäure bei Ni, Cu, Mn, ferner bei Zn, Co, Cd und bei Ca und Sr. Nickel und Mangan sind in allen drei Reihen vertreten, verhalten sich gleich gegen alle drei Säuren, nicht viel von ihnen entfernt steht Kupfer [1]).

Fassen wir alle Ergebnisse zusammen, so gelangen wir zu folgenden Regelmässigkeiten für die Reibung in Lösungen:

1. Bei den Fettsäuren steigt die Reibung proportional der Zunahme um ein CH_2. Bei anderen Säuren scheint eine entsprechende Abnahme der Reibung mit wachsendem CH_2-Gehalt stattzufinden.

2. Bei den fettsauren Salzen tritt gleichfalls Zunahme der Reibung mit Zunahme an CH_2 ein, jedoch langsamer als letztere Zunahme erfolgt.

3. Zwischen der Reibung der Natriumsalze von Cl, ClO_3, ClO_4, Br, NO_3 und der Reibung der entsprechenden Säuren findet eine constante Differenz statt. Das Gleiche findet sich bei Salzen von Cl und NO_3 einiger anderer Metalle, wie Co, Ca, Sr und Ba.

4. Für eine Reihe von Salzen (von Ni, Cu, Zn, Mg, Co, Mn, Cd, Ca, Sr, Ba, Na, Li, K) findet eine stete Abnahme der Reibung statt in der Folge Sulfate, (Chromate), Chloride, Nitrate, (Bromide), (Jodide).

5. Die Salze von Ni, Mn und Cu zeigen fast gleiche Reibungsunterschiede je gegen die Säuren H_2SO_4, HCl, HNO_3.

6. Zwischen der Reibung und dem periodischen System der Elemente scheint eine gewisse Beziehung vorhanden zu sein.

Mehr ist mir nicht möglich gewesen, aus dem so spärlichen und lückenhaften Material an Regelmässigkeiten zu entnehmen. Und selbst die angeführten sind nicht so gesichert, als man wünschen möchte.

Wir haben nun die Leitfähigkeiten auf entsprechende Regelmässigkeiten zu untersuchen, wobei nicht zu vergessen ist, dass wir hier auf reciproke Verhältnisse achten müssen.

[1]) Ueber Reibung bei Schmelztemperaturen von Elektrolyten ist auch zu vergleichen Beck, Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 641 (1904).

Es ist schon lange bekannt, dass bei den Fettsäuren und ihren Natriumsalzen mit wachsendem Gehalt an CH_2 die Leitfähigkeit stetig abnimmt. Ich führe für die gleichen Säuren und Salze, die vorstehend bei der Reibung in Frage kamen, die Zahlen der Aequivalentleitfähigkeit an nach den Bestimmungen des Herrn Ostwald[1]), unten für die Säuren, oben für ihre Natriumsalze:

Elektrolyt	Verdünnung $10^{-3}\varphi$ 32	64	128	256	512	1024
	λ bei 25° C.					
Ameisensäure .	93,6	96,7	98,7	100,6	102,6	104,6
	14,0	14,2	13,6	13,5	13,5	13,5
Essigsäure . .	79,6	82,5	85,1	87,1	89,1	91,1
	4,1	4,5	4,2	4,4	4,2	4,8
Propionsäure .	75,5	78,0	80,9	82,7	84,9	86,3
	3,7	3,6	3,9	3,8	4,2	3,8
Buttersäure . .	71,8	74,4	77,0	78,9	80,7	82,5
Isobuttersäure .	71,6	74,6	77,3	79,4	81,2	82,8
	1,7	2,6	3,1	3,5	3,6	3,5
Valeriansäure .	69,9	72,0	74,2	75,9	77,6	79,3
	1,5	1,0	1,0	1,1	0,6	0,6
Capronsäure . .	68,4	71,0	73,2	74,8	77,0	78,7
Benzoësäure . .	72,3	74,7	77,0	79,1	80,8	82,8
	−0,8	−1,7	−1,8	−1,7	−1,9	−2,5
Salicylsäure . .	73,1	76,4	78,8	80,8	82,7	85,3
	Natriumsalze					

Elektrolyt	Verdünnung $10^{-3}\varphi$ 32	64	128	256	512	1024
	λ bei 25° C.					
Ameisensäure .	31,2	43,2	59,2	80,6	108,8	143,6
	22,0	30,3	41,1	55,2	74,5	94,6
Essigsäure . .	9,2	12,9	18,1	25,4	34,3	49,0
	1,4	1,8	2,6	3,7	4,2	7,7
Propionsäure .	7,8	11,1	15 5	21,7	30,1	41,3
	−0,4	− 0,5	− 0,8	− 1,0	− 1,4	− 2,0
Buttersäure . .	8,2	11,6	16,3	22,7	31,5	43,3
Isobuttersäure .	8,0	11,4	15,9	22,2	30,8	42,6
	−0,5	− 0,5	− 0,8	− 1,1	− 1,6	− 2,1
Valeriansäure .	8,5	11,9	16,7	23,3	32,4	44,7
	0,6	0,6	0,8	1,0	1,5	1,7
Capronsäure . .	7,9	11,3	15,9	22,3	30,9	43,0
Benzoësäure . .	—	22,8	31,7	45,0	61,4	84,2
		−62,6	−83,3	−106,3	−132,3	−154,7
Salicylsäure . .	—	85,4	115,0	151,3	193,7	238,9
	Säuren					

[1]) Allgemeine Chemie 1893 und in den ersten Bänden der Zeitschr. f. physik. Chem. Die umgerechneten Zahlen sind hier und im Folgenden aus dem Werke von Kohlrausch und Holborn entnommen.

Man sieht, das Verhalten der Salze in Bezug auf die Leitfähigkeit, reciprok genommen, entspricht ganz, das der Säuren wenigstens grösstentheils dem dieser Stoffe mit Bezug auf die Reibung. Noch mache ich darauf aufmerksam, dass, während bei den Salzen der Einfluss eines zugefügten CH_2 auf die Leitfähigkeit von der Verdünnung sich fast unabhängig erweist, er bei den Säuren sehr erheblich mit steigender Verdünnung anwächst.

Sodann haben wir, grösstentheils nach Versuchen von Herrn Ostwald, zum Theil auch von Herrn Walden:

Elektrolyt	Verdünnung $10^{-3}\varphi$					
	32	64	128	256	512	1024
	λ bei 25° C.					
HCl	393	399	401	403	—	—
	279	281	281	281		
NaCl	114	117	120	122	125	126
$HClO_3$	387	391	399	402	402	402
	286	286	292	293	290	290
$NaClO_3$	101	105	107	109	112	112
$HClO_4$	399	404	406	407	407	407
	287	288	288	286	284	283
$NaClO_4$	112	116	118	121	123	124
HBr	398	402	405	405	406	405
	283	284	284	281	280	277
NaBr	115	118	121	124	126	128
HNO_3	361	365	369	371	374	375
	268	270	272	272	273	273 bei 18° C.
$NaNO_3$	93	95	97	99	101	102

Auch dieses entspricht der bei der Reibung gefundenen Regelmässigkeit und auch dem Sinne nach, da hier den Säuren die grössere Leitfähigkeit zukommt, wie dort die geringere Reibung. Die mittlere Abweichung zwischen den Säuren und Salzen beträgt hier für die genannten Verdünnungen:

280 281 283 283 282 281.

Ein Gang mit der Verdünnung ist nicht festzustellen. Das Gesammtmittel giebt 281. Zum Vergleich nehmen wir auch hier noch die drei anderen genannten Säuren und ihre entsprechenden Natriumsalze (siehe Tabelle, S. 603):

Hier verhalten sich die Salze der verschiedenen Säuren sehr abweichend von einander. Charakteristisch ist, dass die Schwefelsäure und ihr Natriumsalz sich den früheren Säuren und Natriumsalzen anschliesst, bei der Reibung war das nicht der Fall. Da übrigens bei den beiden anderen Säuren und Salzen die Differenzen sehr rasch mit wachsender Verdünnung ansteigen, mag es sein, dass auch diese sich

Elektrolyt	Verdünnungszahl $10^{-3}\varphi$ 32	64	128	256	512	1024	
	λ						
H_2SO_4	361	365	368	371	374	375	bei 18° C.
	273	273	271	270	269	268	
Na_2SO_4	88	92	97	101	105	107	
H_3PO_4	156	195	240	279	317	341	
	81	117	160	197	233	255	
NaH_2PO_4	75	78	80	82	84	86	
H_3AsO_4	126	161	201	244	283	310	
	54	85	123	163	200	226	
NaH_2AsO_4	72	76	78	81	83	84	

zuletzt den früheren Säuren und Salzen anschliessen. Ich füge deshalb noch einige Zahlen für andere Säuren und ihre Natriumsalze hinzu:

Elektrolyt	Verdünnung $10^{-3}\varphi$ 32	64	128	256	512	1024
	λ bei 25° C.					
HJ	397	402	405	406	406	404
	284	286	285	283	280	277
NaJ	113	116	120	123	126	127
HJO_3	327	349	364	371	376	377
	248	267	279	284	287	287
$NaJO_3$	79	82	85	87	89	90
HF	60	79	105	138	177	224
	−33	−17	+6	+37	+74	+120
NaF	93	96	99	101	103	104
$\frac{1}{2}H_2SO_3$	189	229	265	297	323	346
	94	128	158	186	210	231
$\frac{1}{2}Na_2SO_3$	95	101	107	111	113	115
$\frac{1}{2}H_2SeO_4$	575	626	674	720	744	769
	475	520	563	605	627	649
$\frac{1}{2}Na_2SeO_4$	100	106	111	115	117	120

Selensäure und das Natriumselenat fallen sicher heraus, Jodwasserstoff und Jodsäure mit ihren Natriumsalzen schliessen sich genau an die anderen Halogensäuren und Salze an. Im Uebrigen scheint auch hier bei den anderen Säuren und Salzen mit wachsender Verdünnung ein Streben nach den gleichen Verhältnissen stattzufinden. Also können wir wohl sagen, zwischen der Aequivalentleitfähigkeit der Säuren HCl, $HClO_3$, $HClO_4$, HBr, HJ, HJO_3, HNO_3, H_2SO_4 — ich nenne nur diejenigen, für welche Zahlenbelege gegeben werden können, aber zweifellos wird man noch solche wie $HBrO_3$, $HBrO_4$, HJO_4 hinzufügen dürfen — und ihrer Natriumsalze besteht schon in Verdünnungen wie $10^{-3}\varphi = 32$ und wohl noch früher, eine constante Differenz von etwa 281, bei anderen Säuren und den zugehörigen Natriumsalzen scheint diese Diffe-

renz mit wachsender Verdünnung sich dem gleichen Betrage anzuschliessen. Bei der Reibung konnten diese Verhältnisse so weitgehend nicht verfolgt werden.

Es ist nicht nöthig, diese Regel für Salze anderer Metalle zu verfolgen, denn wir werden bald ein Gesetz kennen lernen, das F. Kohlrausch'sche Gesetz von der Unabhängigkeit der Wanderung der Ionen, wonach eine Regel wie die obige, wenn sie für die Salze eines Metalles gilt, auch für die aller anderen Metalle bestehen muss, welche jenem Gesetze folgen, nur dass die constante Differenz andere Werthe haben wird. So beträgt sie für Kaliumsalze etwa 260, für Silbersalze etwa 271, für Ammoniumsalze gegen 280, ebenso viel für Magnesiumsalze, für Lithiumsalze gegen 291 u. s. f.

Nach der vierten bei der Reibung festgestellten Regelmässigkeit müsste die Aequivalentleitfähigkeit der Salze in der Reihenfolge Sulfate, Chloride, Nitrate zunehmen. Dieses ist schwer festzustellen, da die Leitfähigkeit der verschiedenen Salze nicht in gleicher Weise mit der Concentration sich ändert. Es kann ein Salz eines bestimmten Metalles bei gewisser Concentration eine höhere Leitfähigkeit aufweisen als ein anderes Salz des gleichen Metalls, und bei anderer Concentration eine geringere, weil hier eben noch die Dissociation mitentscheidend ist, die bei der Reibung fast gar nicht in Betracht kommt. Nimmt man die Verhältnisse bei der höchsten in der Regel für die Reibung berücksichtigten Verdünnung, $10^{-3}\varphi = 8$, so findet sich für die Aequivalentleitfähigkeit bei den Sulfaten immer das zu Erwartende, indem die Leitfähigkeit für sie stets am kleinsten ausfällt, die Chloride und Nitrate aber wechseln meist die Plätze. Ich führe beispielsweise einige Zahlen an für $10^{-3}\varphi = 10$ und $\tau = 18^0$ C.:

$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	78,4	$\frac{1}{2}BaSO_4$	—	$\frac{1}{2}SrSO_4$	—
$NaCl$	92,5	$\frac{1}{2}BaCl_2$	92	$\frac{1}{2}SrCl_2$	88
$Na(NO_3)$	87,4	$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$	81	$\frac{1}{2}Sr(NO_3)_2$	80
$\frac{1}{2}K_2SO_4$	96	$\frac{1}{2}MgSO_4$	50	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	46
KCl	112	$\frac{1}{2}MgCl_2$	85	$\frac{1}{2}ZnCl_2$	82
$K(NO_3)$	104	$\frac{1}{2}Mg(NO_3)_2$	83	$\frac{1}{2}Zn(NO_3)_2$	—
$\frac{1}{2}Li_2SO_4$	68	$\frac{1}{2}CaSO_4$	< 60	$\frac{1}{2}CdSO_4$	42
$LiCl$	83	$\frac{1}{2}CaCl_2$	88	$\frac{1}{2}CdCl_2$	50
$Li(NO_3)$	—	$\frac{1}{2}Ca(NO_3)_2$	82	$\frac{1}{2}Cd(NO_3)_2$	81

Die Regelmässigkeit ist also wenigstens zum grossen Theil festgestellt.

Die fünfte Regelmässigkeit lässt sich nur für die Sulfate prüfen, und da findet sie sich in der Weise bestätigt, dass die Salze von Ni, Mn, Cu bei $10^{-3}\varphi = 1$ fast die gleiche Leitfähigkeit besitzen, nämlich 25,4, 25,25.

Auf die letzte Regelmässigkeit kommen wir später zu sprechen, sie wird sich ebenfalls zum Theil bestätigt finden.

Zum Schluss aber theile ich eine Tabelle mit, die Herr P. Walden[1]) aus sehr eingehenden eigenen Untersuchungen abgeleitet hat. Diese Untersuchungen erstreckten sich auf Leitfähigkeit und innere Reibung eines Elektrolyts, $N(C_2H_5)_4J$, welches die Ionen $N(C_2H_5)_4'$ und J' ergiebt, in 31 Lösungsmitteln. Es fand sich, dass die innere Reibung bei hinreichender Verdünnung nicht durch das Elektrolyt beeinflusst wird, also der des Lösungsmittels gleichgesetzt werden darf. Die Zahlen für die innere Reibung sind in absoluten Einheiten gegeben, die für die Aequivalentleitfähigkeit in den fast ausschliesslich gebrauchten F. Kohlrausch'schen. Ausserdem enthält die Tabelle die Temperaturcoëfficienten ϱ', λ' zwischen 0° und 25°C. für innere Reibung und Leitfähigkeit, indem gesetzt ist

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{1 + \varrho' \tau}, \quad \lambda = \lambda_0 (1 + \lambda' \tau).$$

Die Werthe für ϱ und λ gelten für 25° C., λ bezieht sich ausserdem auf unendliche Verdünnung, ist also λ_∞:

Ionisirungsmittel	$10^4 \varrho$	λ_∞	$\varrho \lambda_\infty$	$10^4 \lambda'$	$10^4 \varrho'$	$10^4 (\varrho' - \lambda')$
Aceton	31,6	225	0,711	102	102	0
Acetonitril	34,6	200	0,692	103	112	+ 9
Acetylchlorid	38,7	177	0,666	88	104	+ 16
Propionitril	41,3	165	0,682	112	123	+ 11
Salpetersäureäthylester	49,7	138	0,686	120	128	+ 8
Methylalkohol	58,0	124	0,719	159	183	+ 24
Nitromethan	61,9	120	0,743	137	135	− 2
Aethylsenföl	61,8	109	0,653	127	147	+ 20
Methylrhodanid	71,9	96	0,690	149	162	+ 13
Aethylrhodanid	77,5	84,5	0,655	144	166	+ 22
Acetylaceton	78,0	82	0,640	175	192	+ 17
Essigsäureanhydrid	86,0	76	0,654	179	202	+ 23
Epichlorhydrin	103	66,8	0,688	209	204	− 5
Aethylalkohol	108	60	0,648	238	262	+ 24
Benzonitril	125	56,5	0,706	237	224	− 13
Benzaldehyd	140	42,5?	(0,595)	224	257	+ 33
Furfurol	149	50	0,745	267	262	− 5
Schwefelsäurediäthylester	160	43	0,688	261	259	− 2
Schwefelsäuredimethylester	176	43	0,757	214	212	− 2
Nitrobenzol	182	40	0,728	240	272	+ 32
Benzylcyanid	193	36	0,695	308	299	− 9
Milchsäurenitril	215	(40)	(0,860)	328	374	+ 46
Asym. Schwefligsäureäthyl	238	26,4	0,628	333	339	+ 6

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 246 (1906). Ich bin noch eben in der Lage, diese schöne Arbeit zu berücksichtigen.

Ionisirungsmittel	$10^4 \varrho$	λ_∞	$\varrho \lambda_\infty$	$10^4 \lambda'$	$10^4 \varrho'$	$10^4 (\varrho' - \lambda')$
Cyanessigsäureäthylester . .	250	28,2	0,705	410	410	0
Salicylaldehyd	281	25	0,703	470	448	— 22
Formamid	321	25	0,802	440	456	+ 16
Citraconsäureanhydrid . . .	338	ca. 22,5	0,760	460	476	+ 16
Anisaldehyd	422	16,5	0,696	720	917	+ 197
Benzoylessigsäureäthylester .	805	ca. 8	0,644	900	918	+ 18
Glycol	1679	ca. 8	1,32	960	957	— 3
Wasser	89,1	112,5	1,00	352	398	+ 46

Der Parallelismus zwischen Fluidität und Leitfähigkeit darf wohl für diesen Fall als vollkommen bezeichnet werden, und er erstreckt sich auf diese Grössen selbst und auf ihre Veränderung mit der Temperatur. Nur die Lösungen in Glycol und Wasser fallen quantitativ aus den Reihen heraus. Dass für die Vergleichung λ_∞ gewählt ist, hat seinen Grund darin, dass bei unendlicher Verdünnung die Dissociation in allen Lösungsmitteln als beendet angesehen wird, der Einfluss der Reibung also rein zur Darstellung kommen soll.

Im Mittel ergiebt sich für das genannte Elektrolyt bei 25° C.

$$\lambda \varrho = 0{,}700,$$

die Zahlen in Wasser und Glycol ausgeschlossen. Herr Walden weist nach, dass der gleiche Mittelwerth auch für 0° C. aus seinen Ermittelungen von λ und ϱ bei 0° C. sich findet. Danach wäre für unendliche Verdünnung $\lambda \varrho$ von der Temperatur unabhängig. Und in der That setzt Herr Walden nach den gegebenen Werthen für ϱ' und λ

$$\varrho' = \lambda'.$$

Er spricht den allgemeinen Satz aus:

„Bei Anwendung ein und desselben Elektrolyten ist für nichtwässerige (organische) Solvenzien das Product aus der inneren Reibung und dem Grenzwerth der Leitfähigkeit von der Natur des Solvens und von der Temperatur unabhängig."

Indessen darf nicht unterlassen werden, darauf hinzuweisen, dass nach der letzten Zahlenreihe der Tabelle doch weit überwiegend

$$\varrho' > \lambda'$$

ist. Im Mittel findet sich

$$10^4 (\varrho' - \lambda') = + 17,$$

und das ist im Verhältniss zu den Zahlen für $10^4 \varrho'$ und $10^4 \lambda'$ nicht unbedeutend. Gänzliche Unabhängigkeit des Products $\varrho \lambda_\infty$ von der Temperatur scheint also nicht vorhanden zu sein.

Jedenfalls aber dürfen wir nunmehr wohl sagen, dass zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung der Lösungen zweifellos eine Beziehung besteht, indem diese beiden Grössen sich reciprok zu einander

verhalten, während freilich jede von ihnen noch durch besondere Umstände bestimmt wird.

Man hat die Leitfähigkeit in Beziehung auch zu anderen Erscheinungen gesetzt. So sollen nach Herrn Long [1]) Elektrolyte mit gleichem Anion in der Leitfähigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit folgen. Man hat, wenn letztere mit δ bezeichnet wird bei etwa $10^{-3}\varphi = 1$ bis 3:

Elektrolyt	δ	λ	Elektrolyt	δ	λ	Elektrolyt	δ	λ
KCl	803	97	KBr	811	104	KJ	823	103
NH_4Cl . . .	689	95	NH_4Br . . .	629	103	NaJ	672	44
NaCl . . .	600	81	NaBr . . .	509	81			
LiCl	541	70						

Elektrolyt	δ	λ	2$\checkmark$ Elektrolyt	δ	λ	2$\times$ Elektrolyt	δ	λ
NH_4NO_3 . .	680	93	$BaCl_2$ . . .	450	79	$(NH_4)_2SO_4$.	724	76
KNO_3 . . .	607	72	$SrCl_2$ . . .	432	77	Na_2SO_4 . .	678	63
$NaNO_3$ . .	524	76	$CaCl_2$ . . .	429	75	$MgSO_4$ . .	348	37
$LiNO_3$ . . .	512	—	$MgCl_2$ . . .	392	72	$ZnSO_4$ . .	332	34
$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$	656	69!				$CuSO_4$ . . .	316	33

Der Zusammenhang ist zweifellos vorhanden. Er wird noch durch den von Herrn Long [2]) geführten Nachweis verstärkt, dass alles, was die Diffusionsgeschwindigkeit herabsetzt, auch die Leitfähigkeit vermindert, wie der Zusatz von Alkohol zu wässerigen Lösungen, was die folgende Zusammenstellung zeigt:

Hinzugefügte Vol.-Proc. Alkohol	$\frac{1}{2}$ KJ		$\frac{1}{4}$ KJ		$\frac{1}{8}$ KJ		$\frac{1}{16}$ KJ	
	δ	λ	δ	λ	δ	λ	δ	λ
0	100	100	51	52	27	27	13	14
28	50	50	25	25	—	—	—	—
51	38	35	19	18	11	9	—	—
75	29	26	15	13	8	8	—	—

Indessen wird man wohl nicht fehl gehen, wenn man die Diffusionsgeschwindigkeit ihrerseits als durch die Reibung bestimmt ansieht, worüber auf Bd. 1, S. 343 u. 344 sowie Bd. 2, S. 133 verwiesen sei [3]).

[1]) Wiedem. Ann. **9**, 632 (1880). — [2]) Beibl. **7**, 403 (1883). — [3]) Zu vergleichen auch Herrn Nernst's Theorie der Diffusion, Zeitschr. f. physik. Chem. **2**, 613 (1888); ferner eine Arbeit von Herrn Öholm in der gleichen Zeitschr. **50**, 309 (1905), sowie die Arbeiten des so früh verstorbenen Wiedeburg, ebenfalls in dieser Zeitschr. **9**, 143 (1892); **10**, 509 (1892); **30**, 586 (1899).

Und so sprechen auch diese Ergebnisse für den innigen Zusammenhang zwischen Reibung und Leitfähigkeit. Und es rechtfertigt sich so durchaus, wenn in unseren Formeln für die Bewegung der Ionen die Widerstände der Reibung proportional gesetzt sind.

Zu der gleichen Folgerung sind auch die Herren L. Pissarjewsky und N. Lemcke[1]) gekommen. Sie setzen die Leitfähigkeit

$$\lambda = K\frac{\alpha}{\varrho},$$

woselbst α den Dissociationsfactor und K eine Constante bezeichnet. Von ihren Berechnungen habe ich später zu sprechen.

Es käme nun darauf an, ϱ als Function der Concentration darzustellen. Hierfür glaubte Herr Arrhenius[2]) einen Ausdruck gefunden zu haben. Sind c_1, c_2, ... die Concentrationen der Stoffe, welche die Lösung zusammensetzen, so nimmt er an, dass

$$\varrho = \varrho_0^{c_0}\varrho_1^{c_1}\varrho_2^{c_2}\ldots$$

ist. Die ϱ sind die Reibungscoefficienten der reinen Stoffe in höchstmöglicher Concentration. Diese Formel ist von verschiedenen Forschern geprüft worden, ausser von Herrn Arrhenius selbst auch von den schon genannten Herren Reyher und Wagner. Es hat sich immer gezeigt, dass sie einigen, wenn auch beschränkten Werth hat. Doch scheint sie mir einer physikalischen Deutung nicht recht zugänglich. Die Reibung ist eigentlich eine additive Erscheinung, etwa wie eine Kraft. Wenn in Lösungen die Reibung nicht als Summe der Reibungen der Einzelstoffe zu Tage tritt (was übrigens für die meisten Lösungen gar nicht einmal sicher ist), so liegt das daran, dass in der Lösung die Stoffe und das Lösungsmittel andere Eigenschaften haben müssen und haben, als ausserhalb der Lösung. Deshalb aber die Reibung als eine multiplicative Erscheinung anzusetzen, widerstrebt der physikalischen Anschauung, die man von dem Gegenstande hat.

Es kommt noch eines hinzu. Wir unterscheiden mit Recht zwischen Flüssigkeitsreibung und Gasreibung. Letztere bildet bei den Flüssigkeiten einen Theil der ganzen Reibung, der andere Theil geht aus den Molecularanziehungen hervor. Nun sollen ja Stoffe in Lösung bei hinreichender Verdünnung sich im gasförmigen Zustande befinden und allmählich bei steigender Concentration in eine dem flüssigen Zustande ähnliche Verfassung gelangen können. Also gehen die Reibungscoëfficienten für die gelösten Stoffe allmählich aus solchen für Gase in solche für Flüssigkeiten über. In der Arrhenius'schen Formel aber steht davon gar nichts, während doch z. B. die Gasreibung mit Bezug auf Temperaturerhöhung sich gerade entgegengesetzt verhält wie die Flüssigkeits-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 49 (1905). — [2]) Ibid. 1, 287 (1887).

reibung. Welche Bedeutung mögen hiernach in jener Formel die Grössen ϱ haben, da sie doch nicht durch Potenzirung ihren Charakter so völlig ändern können?

Ich glaube auch nicht, dass Herr Arrhenius seiner Formel irgend welchen principiellen Werth beigemessen hat, sonst hätte er die doch sehr nahe liegenden Schlussfolgerungen auf die Reibung der einzelnen Stoffe gezogen. Wenn andere es gethan haben und unter mehrfacher Benutzung der Formel beispielsweise Coëfficienten für die Reibung der Ionen abgeleitet haben, so schweben ihre Zahlen in der Luft. Es sind Grössen, die aus einer innerhalb eines gewissen Intervalls brauchbaren Interpolationsformel abgeleitet sind, nicht aber Grössen mit der ihnen zugeschriebenen physikalischen Bedeutung, zumal für diese Bedeutung selbst jede Bezugnahme auf einen Zustand des betreffenden Stoffes fehlt. Dass die Formel von Arrhenius für verdünnte Lösungen sich unter Umständen der Erfahrung ganz gut anpassen lässt, muss zugegeben werden und ist auch aus den sehr zahlreichen Ermittelungen der genannten Herren für Verdünnungen von 1, und noch besser von 2, aufwärts zu schliessen. Ich führe einige Zahlen aus den Beobachtungen des Herrn Reyher an:

Elektrolyt	Salzsäure		Kochsalz		Natriumnitrat		Milchsaures Natron	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
$10^{-3}\varphi$					$\varrho - 1$			
1	671	—	973	—	655	524	4988	—
2	338	330	471	475	259	—	2232	2242
4	166	164	239	255	122	128	1043	1064
8	95	82	126	117	69	64	512	519

Elektrolyt	Chlorsäure		Salpetersäure		Propionsäure		Essigsäure	
	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.	beob.	ber.
$10^{-3}\varphi$					$\varrho - 1$			
1	520	—	266	—	1968	2080	1131	1228
2	255	257	115	132	991	—	596	—
4	145	127	52	66	471	484	304	294
8	59	63	27	33	264	239	171	146

und ähnlich für viele andere Substanzen. Aus dieser relativ guten Uebereinstimmung der berechneten Zahlen mit den beobachteten ist also in Bezug auf den physikalischen Werth der Formel nichts zu schliessen, namentlich nicht, dass man für irgend eine Substanz in Lösung setzen darf

$$\varrho = \varrho_0^c,$$

woselbst ϱ_0 der Werth von ϱ für die reine Substanz wäre.

Betrachten wir nun die Reibung innerhalb einer Flüssigkeit näher. Die Flüssigkeit sei zunächst homogen. Der Coëfficient sollte aus demjenigen ϱ_b für Reibung nach Art der Reibung innerhalb von Gasen bestehen und der, aus der Molecularbewegung sich ergiebt, und dem ϱ_a der eigentlichen Flüssigkeitsreibung, der sich nach der Molecularanziehung richtet. ϱ_b ist nach Maxwell, wenigstens für einatomige Gase, unabhängig vom Druck und proportional der Temperatur, nach der in diesem Werke (Bd. 1, S. 202 ff. u. 320 ff.) begründeten und später vervollständigten Theorie [1]) gegeben durch die Gleichung

$$5) \qquad \varrho_b = \varepsilon m^{\frac{k+5}{6k}} e^{\alpha+\beta m} (\overline{R})^{\frac{3k-5}{6k}} p^{\frac{5-3k}{6k}} \vartheta^{1/2} \left(1 - 2D\vartheta^{\frac{20-24k}{6k}}\right).$$

Darin bedeutet ε eine Zahl, etwa 0,3, m das Moleculargewicht, k das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen, α, β und D sind als Constanten anzusehen. Der Exponent von p ist 0, $\frac{1}{10}, \frac{1}{7{,}7}, \ldots, \frac{1}{3}$, je nachdem die Atomzahl einer Molekel 1, 2, 3, ..., ∞ beträgt, der von ϑ innerhalb der Klammer entsprechend -2, $-1{,}6$, $-1{,}4$, ..., $-\frac{2}{3}$. Da p proportional ist der Zahl Molekeln in der Volumeneinheit, haben wir, wenn zur Abkürzung

$$6) \qquad \varepsilon m^{\frac{k+5}{6k}} e^{\alpha+\beta m} (\overline{R})^{\frac{3k-5}{6k}} = \zeta$$

gesetzt wird,

$$7) \qquad \varrho_b = \zeta N^{\frac{5-3k}{6k}} \vartheta^{1/2} \left(1 - \frac{2D}{\vartheta^{\frac{12k-10}{6k}}}\right).$$

Für den zweiten Theil der Gesammtreibung ist Bd. 2, S. 91 dieses Werkes eine Formel abgeleitet:

$$8) \qquad \varrho_a = 4\mu\mu\delta \int_{-\delta}^{0} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} \int_{x}^{\delta-x} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{\infty} dx\,dy\,dz\,dx'\,dy'\,dz' \frac{\varepsilon'}{r} f(r),$$

woselbst μ die Dichte ist der reibenden Flüssigkeit, δ eine Grösse von der Ordnung des Radius der Wirkungssphäre der in Betracht kommenden Molecularkräfte, r einen Molekelnabstand bedeutet und $f(r)$ das Gesetz, nach dem die Molecularkräfte wirken, feststellt. Hiernach wäre bequemer zu setzen

$$9) \qquad \varrho_a = 4\mu\mu\delta\Delta = 4NNmm\delta\Delta,$$

woselbst Δ eine Function ist von δ.

Da ϱ_b mit wachsender Temperatur zunimmt, ϱ aber gleichwohl abnimmt, so muss ϱ_a noch rascher fallen, als ϱ_b steigt. Die Veränderlichkeit von ϱ_a wird erstens in derjenigen der Dichte liegen, die aber nur in der Nähe des kritischen Zustandes in Betracht kommt, so-

[1]) Festschrift für Ludwig Bolzmann, S. 510 (1904).

dann in der Variation der Wirkungsweite und der Kraftwirkung. Darf man annehmen, dass ϱ_a bei der kritischen Temperatur ϑ' verschwindend klein gegen ϱ_b und bei der Erstarrungstemperatur ϑ'' sehr gross gegen die gleiche Grösse ist, so wird die Formel von Herrn Grätz (Bd. 2, S. 80 dieses Werkes) Anwendung finden können, und man hätte

$$10) \qquad \varrho_a = \mathfrak{A}\, m m\, NN\, \frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''}.$$

Dass diese Formel auf ϱ übertragen, der Erfahrung bis zu einem gewissen Grade entspricht, ist an der genannten Stelle dieses Werkes dargethan; ϑ' und ϑ'' werden aber kaum die Bedeutung genau haben, die ihnen der Urheber der Formel beimisst. Bleibt man den Grenzen für die Temperatur, die sie festsetzen, hinlänglich fern, so wird die Gleichung wohl benutzt werden dürfen.

Nehmen wir jetzt eine Mischung von zwei Flüssigkeiten, die wir durch die Indices i und $\varkappa$ aus einander halten, so wird sein

$$11) \qquad \varrho_b = \frac{\mu_i \varrho_{b_i} + \mu_\varkappa \varrho_{b_\varkappa}}{\mu_i + \mu_\varkappa} + \varrho_{b_{i\varkappa}} = \frac{N_i m_i \varrho_{b_i} + N_\varkappa m_\varkappa \varrho_{b_\varkappa}}{m_i N_i + N_\varkappa m_\varkappa} + \varrho_{b_{i\varkappa}},$$

da Gase sich gegenseitig nicht beeinflussen sollen. Und ferner

$$12) \qquad \varrho_a = \mathfrak{A}_i N_i N_i m_i m_i \frac{\vartheta_i' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_i''} + \mathfrak{A}_{i\varkappa} m_i m_\varkappa N_i N_\varkappa \frac{\vartheta_{i\varkappa}' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_{i\varkappa}''}$$
$$+ \mathfrak{A}_\varkappa m_\varkappa m_\varkappa N_\varkappa N_\varkappa \frac{\vartheta_\varkappa' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta_\varkappa''}.$$

Formeln, nach Art dieser letzteren zusammengesetzt, sind oft gebraucht worden; man hat gegen sie eingewendet, dass sie in vielen Fällen der Erfahrung nicht entsprechen. Doch hat man immer den Constanten die Werthe beigemessen, die sie zeigen, wenn die Stoffe jeder für sich allein bestehen. Das braucht nicht die richtige Wahl zu sein, die Constanten werden, wenn die Stoffe sich in der Lösung befinden, andere Werthe haben können und in der Regel auch haben, als wenn sie frei vorhanden sind. So ist also beispielsweise das erste Glied in ϱ_a nicht nothwendig ϱ_{a_i}, das letzte nicht nothwendig $\varrho_{a_\varkappa}$.

Hier nun ist der Veränderlichkeit mit wachsender Temperatur nur bei den Nichtelektrolyten durch den Factor $\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''}$ Rechnung getragen. Bei den Elektrolyten können die N noch besonders dadurch veränderlich sein, dass die Dissociation sich mit wachsender Temperatur ändert. Und das ist wohl im Auge zu behalten.

Für uns kommt nun die Eigenwirkung der Stoffe einer Lösung nicht in Frage, denn es wird angenommen, dass innerhalb einer Ionengruppe aus gleichartigen Molekeln Unterschiede in der Geschwindigkeit nicht bestehen. Wir haben es nur mit den Theilreibungen der einzelnen Bestandtheile einer Lösung gegen einander zu thun, nicht

mit der Reibung jedes Bestandtheiles in sich. Daraus ergiebt sich übrigens, dass Vergleichungen von $\varkappa$ mit Reibungscoëfficienten, wie sie experimentell nach den üblichen Methoden ermittelt werden, eigentlich nicht recht zulässig sind, weil bei diesen Methoden auch innerhalb der einzelnen Ionengruppen Bewegungsunterschiede vorhanden sind, während jede der Gruppen sich als Ganzes bewegen sollte. Von diesem Gesichtspunkte aus sind auch die früher mitgetheilten Zahlen zu beurtheilen.

Wir haben aber für unsere Zwecke allgemein zu setzen

$$\varrho_a = \varrho_{a_{ix}} + \varrho_{b_{ix}} \tag{13}$$

und es ist

$$\varrho_{a_{ix}} = \mathfrak{A}'_{ix} N_i N_x m_i m_x \frac{\vartheta'_{ix} - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''_{ix}}, \quad \varrho_{b_{ix}} = \tfrac{1}{2}(\varrho_{b_i} + \varrho_{b_x}). \tag{14}$$

Wir schreiben diese Formeln einfacher

$$\varrho_{a_{ix}} = \mathfrak{A}_{ix} N_i N_x m_i m_x, \quad \varrho_{b_{ix}} = \mathfrak{B}_{ix}, \tag{15}$$

indem wir uns nur merken, dass $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ als Functionen allein der Temperatur angesehen werden können, erstere Grösse etwa proportional $\frac{\vartheta' - \vartheta}{\vartheta - \vartheta''}$, letztere proportional ϑ oder einer Potenz von ϑ, deren Exponent nicht viel von 1 verschieden ist. Die Abhängigkeit der Grösse $\mathfrak{B}$ von den N lassen wir ausser Acht, da die Exponenten der N nur zwischen 0 und $^1/_3$ liegen und selbst für sehr zusammengesetzte Molekeln den letzteren Werth noch nicht erreichen.

Es ist nun zu beachten, dass unsere Gleichungen 34) ff., S. 585 ff., sich auf Bewegung einzelner Molekeln beziehen, während die Reibungscoëfficienten Widerstände von Molekeln in Volumeneinheit auf Molekeln in Volumeneinheit feststellen. Um also auf Widerstände zu gelangen, die nur einer Molekel entgegengesetzt werden, haben wir die Ausdrücke durch N_x zu dividiren, indem auf die sich bewegende Molekel der Gruppe $\varkappa$ Bezug genommen wird. Bezeichnen wir die so bestimmten Werthe der ϱ mit $\bar{\varrho}$, so wäre hiernach, wenn dem widerstehenden Medium der Index i zukommt

$$\bar{\varrho}_{ix} = \mathfrak{A}_i N_i m_i m_x + \frac{\mathfrak{B}_{ix}}{N_x}. \tag{16}$$

Wir sehen nunmehr, wie früher in erster Näherung, von der Reibung der Ionengruppen gegen einander ab, indem wir annehmen, dass die Molekelnzahl der Ionen sehr viel geringer ist als die des Lösungsmittels zusammen mit der des unzersetzten Theiles des Elektrolyts. Wir sprechen also allgemein von einer Reibung jedes der Ionen innerhalb der Lösung und haben dann für eine Molekel der einen oder der anderen Ionenart:

17)
$$\begin{cases} \overline{\varrho}_x^{\cdot} = \mathfrak{A}^{\cdot}(N - N_x^{\cdot})\overline{m}_x^{\cdot} m_x^{\cdot} + \dfrac{\mathfrak{B}^{\cdot}}{N_x^{\cdot}} = \mathfrak{A}^{\cdot} N(1 - c_x^{\cdot})\overline{m}_x^{\cdot} m_x^{\cdot} + \dfrac{N}{N^2 c_x^{\cdot}}\mathfrak{B}^{\cdot}, \\ \overline{\varrho}_x^{\prime} = \mathfrak{A}^{\prime}(N - N_x^{\prime}) m_x^{\prime} m_x^{\prime} + \dfrac{\mathfrak{B}^{\prime}}{N_x^{\prime}} = \mathfrak{A}^{\prime} N(1 - c_x^{\prime})\overline{m}_x^{\prime} m_x^{\prime} + \dfrac{N}{N^2 c_x^{\prime}}\mathfrak{B}^{\prime}. \end{cases}$$

N ist die Gesammtzahl aller Molekeln der Lösung, $\overline{m}_x^{\cdot}$ bedeutet das mittlere Moleculargewicht der Lösung abzüglich der positiven Ionen x, $\overline{m}_x^{\prime}$ das gleiche Moleculargewicht der Lösung abzüglich der negativen Ionen x. Nennt man m das mittlere Moleculargewicht der Lösung überhaupt, so ist mit für unseren Fall hinreichender Annäherung

$18_1)$ $$\overline{m}_x^{\cdot} = m - c_x^{\cdot} m_x^{\cdot}, \quad \overline{m}_x^{\prime} = m - c_x^{\prime} m_x^{\prime},$$

oder auch einfach

$18_2)$ $$\overline{m}_x^{\cdot} = \overline{m}_x^{\prime} = m.$$

Wir wenden uns nun an die Gleichung 46), S. 586 für die Aequivalentleitfähigkeit und haben, indem

19) $$\frac{1}{s^{\cdot}\mathfrak{A}^{\cdot}} = \frac{1}{A^{\cdot}}, \quad \frac{1}{s^{\prime}\mathfrak{A}^{\prime}} = \frac{1}{A^{\prime}}; \quad \frac{1}{s^{\cdot}\mathfrak{B}^{\cdot}} = \frac{1}{B^{\cdot}}, \quad \frac{1}{s^{\prime}\mathfrak{B}^{\prime}} = \frac{1}{B^{\prime}}$$

gesetzt wird,

$20_1)$ $$\lambda = \left(\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\left[(1 - c^{\cdot})\overline{m}^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} + \dfrac{B^{\cdot}}{N^2 c^{\cdot}}\right] r^{\cdot}} + \frac{\varepsilon^{\prime}}{\left[(1 - c^{\prime})\overline{m}^{\prime} m^{\prime} A^{\prime} + \dfrac{B^{\prime}}{N^2 c^{\prime}}\right] r^{\prime}} \right) \times \frac{1}{N} \alpha e^2.$$

Hierin ist noch

21) $$(1 - c^{\cdot}) N \overline{m}^{\cdot} = \overline{\delta}^{\cdot}, \quad (1 - c^{\prime}) N \overline{m}^{\prime} = \overline{\delta}^{\prime}$$

die Dichte der Lösung ohne das eine bezw. ohne das andere Ion, somit auch

$20_2)$ $$\lambda = \alpha \left(\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}^{\cdot} + \dfrac{B^{\cdot}}{N c^{\cdot}}\right) r^{\cdot}} + \frac{\varepsilon^{\prime}}{\left(m^{\prime} A^{\prime} \overline{\delta}^{\prime} + \dfrac{B^{\prime}}{N c^{\prime}}\right) r^{\prime}} \right) c^2.$$

Das binäre Elektrolyt sei einfach, so dass jede Molekel nur in zwei Molekeln zerfällt, so ist $\nu^{\cdot} = \nu^{\prime} = 1$, $\varepsilon^{\cdot} = \varepsilon^{\prime} = \varepsilon$, $c^{\cdot} = c^{\prime} = c$ und

22) $$\lambda = \alpha \left(\frac{1}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}^{\cdot} + \dfrac{B^{\cdot}}{N c}\right) r^{\cdot}} + \frac{1}{\left(m^{\prime} A^{\prime} \overline{\delta}^{\prime} + \dfrac{B^{\prime}}{N c}\right) r^{\prime}} \right) \varepsilon e^2.$$

e) Beweglichkeiten und Ueberführungs-, Wanderzahlen, Gesetz von F. Kohlrausch.

Die weiteren Betrachtungen schliessen wir an die Beweglichkeiten an.

Nach Gleichung 45) auf S. 586 würden diese Beweglichkeiten für den vorstehend behandelten Fall sein

$$1) \qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta^{\cdot}} + \frac{B^{\cdot}}{Nc}\right) r^{\cdot}}, \quad L' = \frac{\varepsilon e}{\left(m' A' \overline{\delta'} + \frac{B'}{Nc}\right) r'},$$

und es ist

$$2) \qquad \lambda = \alpha (L^{\cdot} + L') e.$$

Da für ein binäres Elektrolyt $\nu^{\cdot} \varepsilon^{\cdot} = \nu' \varepsilon' = \overline{\nu \varepsilon}$ ist, könnten wir allgemeiner auch setzen

$$3) \qquad L^{\cdot} = \frac{\overline{\nu \varepsilon} e}{\left(m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta^{\cdot}} + \frac{B^{\cdot}}{Nc}\right) r^{\cdot}}, \quad L' = \frac{\overline{\nu \varepsilon} e}{\left(m' A' \overline{\delta'} + \frac{B'}{Nc}\right) r'}.$$

Wir sehen nunmehr von dem aus der Molecularbewegung herrührenden Theile der Reibung ab, behalten also nur den aus der Molecularanziehung folgenden, der auch in nicht zu grosser Nähe des kritischen Zustandes der bei Weitem bedeutendere sein muss, so wird

$$4) \qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta^{\cdot}}}, \quad L' = \frac{\varepsilon e}{r' m' A' \overline{\delta'}}.$$

Von Concentrationen aber, bei denen es zulässig ist

$$5) \qquad \overline{\delta^{\cdot}} = \overline{\delta'} = \overline{\delta}$$

zu setzen, d. h. für die Dichte der Lösung ohne das eine bezw. das andere Ion den gleichen Werth zu setzen, etwa den der ganzen Lösung, indem man nun die abzuziehenden Ionen überhaupt nicht berücksichtigt, werden

$$6) \qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \overline{\delta}}, \quad L' = \frac{\varepsilon e}{r' m' A' \overline{\delta}}.$$

Hiernach ist jede Beweglichkeit umgekehrt proportional der Dichte der Lösung, ferner dem Moleculargewicht des betreffenden Ion, und im Uebrigen bestimmt durch die Beschaffenheit je desjenigen Ion, auf den die Beweglichkeit sich bezieht, und der Lösung. Bei hinreichend verdünnten Lösungen darf man noch

$$7) \qquad \overline{\delta} = \delta_0$$

gleich der Dichte des Lösungsmittels setzen, dann werden die Beweglichkeiten von der Concentration ganz unabhängig, nämlich

$$8) \qquad L^{\cdot} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta_0} = \frac{\varepsilon e}{r^{\cdot} s^{\cdot} \varrho^{\cdot}}, \quad L' = \frac{\varepsilon e}{r' m' A' \delta_0} = \frac{\varepsilon e}{r' s' \varrho'}.$$

Für die so definirten Beweglichkeiten gilt das berühmte Gesetz von F. Kohlrausch von der Unabhängigkeit der Ionenbeweglichkeiten, das Beweglichkeitsgesetz. Es besagt, dass in einem

bestimmten Lösungsmittel die Beweglichkeit (das elektrische Bewegungsmoment) eines jeden Ion ausser von der Beschaffenheit des Lösungsmittels nur von der dieses Ion bestimmt ist, nicht von der des anderen Ion, es bewegen sich die Ionen unabhängig von einander. Bedingung ist, dass die Lösung so weit verdünnt ist, dass ihre Dichte und Molecularanziehung auf die Ionen der Dichte und Molecularanziehung des Lösungsmittels allein gleichgesetzt werden darf. Definirt man, wie das oft geschieht, nicht die L, sondern diese Grössen multiplicirt mit dem Dissociationsverhältniss, also die Grössen

9) $$l' = L'\alpha, \quad l' = L'\alpha$$

als Ionenbeweglichkeiten, so bedarf es noch der zweiten Bedingung, dass N_{12} gegen (N_{12}) vernachlässigt werden kann, d. h., dass die Ionisirung eine möglichst vollständige ist. Ausserdem muss der Zerfall des Elektrolyts nur in stromleitende Theile, eben nur in Ionen geschehen und darf irgend eine Polymerisirung nicht stattfinden. Stellen wir also die Bedingungen für das Kohlrausch'sche Gesetz zusammen, so haben wir als solche

1. Gleiches Lösungsmittel.

2. Die beiden Ionenarten müssen aus gleich vielen Elektrovalenzen bestehen.

3. Das Elektrolyt darf nur in Ionen zerfallen, nicht auch in Molekeln, welche bei der Leitung unbetheiligt bleiben.

4. Das Elektrolyt darf sich in der Lösung nicht polymerisiren und nicht Hydrolyse erfahren.

5. Die Lösung muss so weit verdünnt sein, dass Dichte und Molecularanziehung wesentlich nur vom Lösungsmittel abhängen.

6. Die Ionisirung muss eine möglichst vollständige sein.

7. Die Ionen selbst setzen ihrer gegenseitigen Bewegung keine Hindernisse entgegen.

Die Bedingung unter 6. hat nur Bedeutung für die durch l definirten Beweglichkeiten, welche bei vollständiger Ionisirung mit L übereinkommen, ebenso die Bedingungen unter 3. und die unter 4. Hieraus folgt schon, dass für die L alles viel einfacher sich gestaltet als für die l, wie sie auch einfachere Bedeutung haben als diese letztgenannten Grössen. Denn die Bedingungen unter 3., 4. und 6. werden durch den Factor α herbeigeführt, der nur hinreichend nahe gleich 1 werden kann, wenn diese Bedingungen unter 3., 4. und 6. erfüllt sind. Die Bedingungen unter 1., 2., 5. und 7. sind unter allen Umständen zu erfüllen. Davon wird die Bedingung unter 2. als selbstverständlich und bei Ionenleitung immer erfüllt angesehen werden. Für das F. Kohlrausch'sche Gesetz, bezogen auf die elektrischen Bewegungsmomente L, bestehen hiernach nur die Bedingungen unter 1., 5. und 7.

Leider aber gestattet das Experiment nur in den seltensten Fällen die Ermittelung dieser Grössen. Es liefert fast immer nur die Grössen l.

Aus dem F. Kohlrausch'schen Beweglichkeitsgesetz ergiebt sich als Hauptfolgerung: Die Beweglichkeit eines Ion in einem bestimmten Lösungsmittel ist, soweit dieses Kohlrausch'sche Gesetz gilt, immer die gleiche, aus welchem Elektrolyt das Ion auch stammt.

Hat man also zwei gleichwerthige Elektrolyte $A'B'$ und $C'D'$ und aus ihnen die Beweglichkeiten l der vier Ionen bestimmt zu l'_A, l'_B, l'_C, l'_D, so dass ist

$$\lambda_{A'B'} = (l'_A + l'_B)\,e, \quad \lambda_{C'D'} = (l'_C + l'_D)\,e,$$

so bekommt man auch die Leitfähigkeit für die gleichwerthigen Elektrolyte $A'D'$, $C'B'$

$$\lambda_{A'D'} = (l'_A + l'_D)\,e, \quad \lambda_{C'B'} = (l'_C + l'_B)\,e,$$
$$\lambda_{A'D'} + \lambda_{C'B'} = \lambda_{A'B'} + \lambda_{C'D'}.$$

Haben ferner eine Reihe gleichwerthiger Elektrolyte XA', XB', XC', ... das gleiche Kation X, eine andere YA', YB', YC', ... das gleiche Kation Y, so wird

$$\lambda_{XA'} - \lambda_{YA'} = \lambda_{XB'} - \lambda_{YB'} = \lambda_{XC'} - \lambda_{YC'} = \cdots$$

und

$$\lambda_{XA'} - \lambda_{XB'} = \lambda_{YA'} - \lambda_{YB'}, \qquad \lambda_{XA'} - \lambda_{XC'} = \lambda_{YA'} - \lambda_{YC'}, \cdots$$

allgemein, wenn mit M', N' zwei der Ionen A', B', C', ... bezeichnet werden

10) $$\lambda_{XM'} - \lambda_{YM'} = \lambda_{XN'} - \lambda_{YN'}, \quad \lambda_{XM'} - \lambda_{XN'} = \lambda_{YM'} - \lambda_{YN'}.$$

Da die Leitfähigkeit immer nur die Summe der Beweglichkeiten kennen lehrt, bedarf es zur Ermittelung dieser letzteren Grössen noch einer anderweiten Bestimmung. Hierzu dienen die von Hittorf, auf dessen Untersuchungen die moderne Theorie der Ionenleitung beruht, in die Wissenschaft eingeführten sogenannten Ueberführungszahlen oder Wanderzahlen. Diese Hittorf'schen Grössen sind das Verhältniss einer Beweglichkeit zu der Summe der beiden Beweglichkeiten eines Elektrolyts. Bezeichnen wir sie allgemein mit ε, so gelten hiernach für die positive und negative Ueberführungszahl eines Elektrolyts die Definitionen

11)
$$\begin{cases} \varepsilon' = \dfrac{l'}{l' + l'} = \dfrac{L'}{L' + L'}, \\ \varepsilon' = \dfrac{l'}{l' + l'} = \dfrac{L'}{L' + L'}. \end{cases}$$

12) $$\varepsilon' + \varepsilon' = 1.$$

Es haben, wie man sieht, diese Ueberführungszahlen allgemeinere Bedeutung als die Beweglichkeiten l, nämlich die gleiche wie die Be-

weglichkeiten L. Es folgt aber aus den Gleichungen unter 4) für beliebige Concentrationen

$$13)\quad \varepsilon^{\cdot} = \frac{\frac{1}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta^{\cdot}}}{\frac{1}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta^{\cdot}} + \frac{1}{r' m' A' \delta'}}, \quad \varepsilon' = \frac{\frac{1}{r' m' A' \delta'}}{\frac{1}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot} \delta^{\cdot}} + \frac{1}{r' m' A' \delta'}}$$

und im Falle hinreichender Verdünnung

$$14)\quad \varepsilon^{\cdot} = \frac{1}{1 + \frac{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot}}{r' m' A'}}, \quad \varepsilon' = \frac{1}{1 + \frac{r' m' A'}{r^{\cdot} m^{\cdot} A^{\cdot}}}.$$

Kennt man nun die Leitfähigkeit und eine der Ueberführungszahlen, so erhält man die Beweglichkeiten, und es ist allgemein

$$15)\quad l^{\cdot} = \varepsilon^{\cdot} \frac{\lambda}{e} = (1 - \varepsilon') \frac{\lambda}{e}, \quad l' = \varepsilon' \frac{\lambda}{e} = (1 - \varepsilon^{\cdot}) \frac{\lambda}{e}.$$

Diese Gleichungen rühren von Herrn F. Kohlrausch her. Zugleich ist

$$16)\quad \frac{l^{\cdot}}{l'} = \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'} = \frac{1 - \varepsilon'}{\varepsilon'} = \frac{\varepsilon^{\cdot}}{1 - \varepsilon^{\cdot}}.$$

Es lehren aber diese Beziehungen auch Folgendes. Unter denjenigen Bedingungen, welche die Gültigkeit des Kohlrausch'schen Gesetzes für die Beweglichkeiten l feststellen, verhalten sich die Ueberführungszahlen verschiedener, auf gleiche Werthigkeit bezogener Elektrolyte umgekehrt wie deren Aequivalentleitfähigkeit.

Wie die Einführung der Ueberführungszahlen, rührt auch die erste und wichtigste Methode zu deren experimenteller Bestimmung von Hittorf her [1]).

Wir wollen uns innerhalb des Elektrolyts eine Querschicht denken, in der die Concentration der Ionen unverändert erhalten bleibt. Diese Schicht können wir aus der Betrachtung ausscheiden. Zur einen Seite ist die Kathodenschicht, zur anderen die Anodenschicht. Was die erstere an Anionen verloren hat, ist in die zweite gewandert, was ihr an Kationen zugekommen ist, hat sie aus der zweiten erhalten. Die beiden Schichten werden naturgemäss nach den Elektroden zu sich ändernde Beschaffenheit besitzen; wir denken sie uns jedoch jede so durchmischt, dass sie gleichmässige Zusammensetzung aufweisen.

In eine Volumeneinheit der Kathodenschicht treten nun in der Zeit t

---

[1]) Klassiker der exacten Wissenschaften, herausgegeben von Ostwald, Nr. 21 und 23.

17) $$Z^{\cdot} = N^{\cdot} u^{\cdot} t = R N^{\cdot} v^{\cdot} t$$

Kationen ein, gleichzeitig schwinden daraus

18) $$Z' = N' u' t = R N' v' t$$

Anionen, so dass an der Kathode $Z^{\cdot} + Z'$ Kationen frei vorhanden sein werden. Da nun

19) $$\frac{Z^{\cdot}}{Z^{\cdot} + Z'} = \frac{N^{\cdot} v^{\cdot}}{N^{\cdot} v^{\cdot} + N' v'} = \frac{N^{\cdot} \varepsilon e v^{\cdot}}{N^{\cdot} \varepsilon e v^{\cdot} + N' \varepsilon e v'} = \frac{N^{\cdot} l^{\cdot}}{N^{\cdot} l^{\cdot} + N' l'}$$

ist, so bedeutet für einfache binäre Elektrolyte die Ueberführungszahl $z^{\cdot}$ auch das Verhältniss der zugewanderten Kationen zu der Gesammtzahl aller an der Kathode frei vorhandenen Kationen. Letztere werden entladen und, wir wollen annehmen, ausgeschieden. Wir nennen die Masse der zugewanderten Kationen $\Delta M^{\cdot}$, die der ausgeschiedenen $\delta M^{\cdot}$ und entsprechend für die Anionen, so haben wir auch

20) $$z^{\cdot} = \frac{\Delta M^{\cdot}}{\delta M^{\cdot}}, \quad z' = \frac{\Delta M'}{\delta M'}.$$

Hierin ist nach den Faraday'schen elektrolytischen Gesetzen für Stromeinheit und Zeiteinheit

21) $$\delta M^{\cdot} = \mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon}, \quad \delta M' = \mu \frac{m'}{\varepsilon}.$$

μ bedeutet eine universelle Constante, von der später noch zu sprechen ist. Nennen wir ferner $G^{\cdot}$, G' die Masse Kationen bezw. Anionen in der Raumeinheit der Kathoden- bezw. Anodenschicht vor Beginn des Stromes, $g^{\cdot}$, g' die entsprechenden Massen, nachdem der Strom aufgehört hat, so wird für Stromeinheit, Raumeinheit und Zeiteinheit

22) $$\Delta M^{\cdot} = \mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon} - (G^{\cdot} - g^{\cdot}), \quad \Delta M' = \mu \frac{m'}{\varepsilon} - (G' - g'),$$

also

23) $$z^{\cdot} = \frac{\mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon} - (G^{\cdot} - g^{\cdot})}{\mu \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon}}, \quad z' = \frac{\mu \frac{m'}{\varepsilon} - (G' - g')}{\mu \frac{m'}{\varepsilon}},$$

woselbst sein muss

24) $$(G^{\cdot} - g^{\cdot}) \frac{\varepsilon}{m^{\cdot}} + (G' - g') \frac{\varepsilon}{m'} = \mu.$$

Das sind im Wesentlichen die Formeln, welche Hittorf's Untersuchungen geleitet haben. Die Grössen $G^{\cdot}$, $g^{\cdot}$, G', g' werden durch chemische Analyse der Kathodenschicht bezw. Anodenschicht vor und nach der Einwirkung des Stromes ermittelt. Da $z^{\cdot} + z' = 1$ ist, genügt selbstverständlich die Untersuchung an einer Schicht.

Wird die entladene Menge des betreffenden Ion nicht ganz aus der Lösung ausgeschieden, oder besteht eine Elektrode aus dem betreffenden Ion und löst sich von selbst oder unter der Stromwirkung

in der betreffenden Schicht, so muss bei der Berechnung darauf Rücksicht genommen werden. Die Mengen sind von $G - g$ abzuziehen. Ich führe ein Beispiel aus Hittorf's Untersuchungen an.

Das Elektrolyt war Kupfersulfat. Als Kathode diente ein Silberkegel, als Anode eine Kupferscheibe. An der Kathode tritt kein secundärer Vorgang ein, das Kation Cu wird glatt am Silberkegel ausgeschieden. An der Anode dagegen verbindet sich das Anion SO_4 mit dem Kupfer der Anode zu Kupfersulfat, welches in der Lösung verbleibt. Wenn man also im Anodenraum die Kupfermenge ermittelt, hat man dieses in Rücksicht zu ziehen. Hittorf bestimmte die überführte Kupfermenge in einem Versuch im Kathodenraum, in einem anderen im Anodenraum.

Im ersten Versuche enthielt die Lösung ursprünglich auf 1 Gewth. $CuSO_4$ 9,56 Gewthle. Wasser. Der Strom dauerte vier Stunden und reducirte in einem Silbervoltameter 1,008 g Silber. Mit den Moleculargewichten 107,11 für Silber und 63,12 für Kupfer berechnet sich hieraus, da Kupfer gegen Silber zweiwerthig ist nach Gleichung 21), dass in gleicher Zeit $1{,}008 \frac{63{,}12}{107{,}11} \frac{1}{2} = 0{,}2970$ g Kupfer ausgeschieden worden wären. Am Silberkegel fanden sich, damit fast genau übereinstimmend, 0,2975 g niedergeschlagenes Kupfer. Die Analyse erstreckte sich auf den Gehalt der Kathodenschicht an Kupferoxyd. Es wurden ermittelt vor Beginn des Stromes 2,8543 g, am Schluss 2,5897 Kupferoxyd. Die Differenz beträgt 0,2646 Kupferoxyd, was, da das Moleculargewicht des Kupferoxyds 79,12 ist, $\frac{63{,}12}{79{,}12} 0{,}2646 = 0{,}2111$ Kupfer ergiebt. Hiernach ist nach Gleichung 22) die zur Kathode übergeführte Kupfermenge $0{,}2970 - 0{,}2111 = 0{,}0859$ g und nach Gleichung 23) die Ueberführungszahl $z' = \frac{0{,}0859}{0{,}2970} = 0{,}2892$.

Im zweiten Versuche enthielt die Lösung vor Beginn des Stromes 1 g $CuSO_4$ auf 9,80 g Wasser. Abgeschieden wurden im Silbervoltameter in einer Stunde fünf Minuten 0,7822 g Silber. Dieses entspricht $0{,}7822 \frac{63{,}12}{107{,}11} \frac{1}{2} = 0{,}2305$ g Kupfer. Die Anodenschicht enthielt zu Folge chemischer Analyse vor Beginn des Stromes 1,1933 g Kupfer auf 29,3674 g Wasser, am Schluss des Stromes auf die gleiche Menge Wasser, 1,3577 g. In dieser letzteren Menge ist das Kupfer der Anode enthalten, das sich mit dem entladenen und abgeschiedenen Anion SO_4 zu Kupfersulfat verband. Die Menge dieses Kupfers muss der an der Kathode abgeschiedenen gleich sein, da freies SO_4 in der Lösung nicht verblieb. Sie beträgt also 0,2305 g. Demnach waren in der Anodenschicht aus der Lösung selbst noch $1{,}3577 - 0{,}2305 = 1{,}1272$ g Kupfer vorhanden und somit $1{,}1933 - 1{,}1272 = 0{,}0661$ g Kupfer

zur Kathode gewandert. Und damit berechnet sich $\varepsilon = \frac{0{,}0661}{0{,}2305} = 0{,}2868$, was mit der früher ermittelten Zahl sehr genau übereinstimmt.

Neuerdings ist nach einem Vorschlage von Lodge [1]) eine andere Methode ausgearbeitet worden, mehr physikalischer Art, die das Verhältniss der Beweglichkeiten $\frac{l}{l'}$ zu ermitteln gestattet und, auf graphischem Wege, auch die Summe $l + l'$ kennen lehrt. Sie besteht darin, dass man die Ionen anderen Ionen entgegenwandern lässt, oder dass man den wandernden Ionen andere Ionen entgegenkommen lässt, mit denen sie farbige Verbindungen bilden, so dass innerhalb des Elektrolyts sichtbare Grenzflächen zwischen verschieden gefärbten Theilen entstehen. Um z. B. jene Verhältnisszahl für KCl zu ermitteln, löste Herr Masson [2]) dieses Elektrolyt in flüssige farblose, nicht leitende Gallerte auf, that diese in ein Glasrohr, in dem es bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte und fügte an die Enden des Rohres zwei die Elektroden enthaltende Gefässe, von denen das mit der Anode versehene mit einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat, das die Kathode tragende mit einer solchen von Natriumchromat gefüllt war. Aus dem Anodengefäss wandern die blauen Kupferionen des Sulfats durch das Rohr, ihnen entgegen kommen die farblosen Chlorionen des KCl und bilden blaugefärbtes $CuCl_2$. Auf der anderen Seite gehen die gelb gefärbten CrO_4-Ionen in das Rohr, treffen dort die ihnen entgegenkommenden gleichfalls farblosen K-Ionen, mit denen sie das gelb gefärbte K_2CrO_4 bilden. So zerfällt das Rohr in drei Theile, einen blau gefärbten auf der Anodenseite, einen gelb gefärbten auf der Kathodenseite und einen farblosen zwischen diesen beiden. Die gefärbten Theile dehnen sich mehr und mehr auf einander zurückend aus, das Verhältniss ihrer Längen giebt in jedem Moment dasjenige der Beweglichkeiten der Cl'- und K'-Ionen. Aus der Summe ihrer Längen als Function der Zeit findet sich weiter die Summe der Beweglichkeiten. Wegen der Begründung verweise ich auf die genannte Arbeit des Herrn Masson.

Diese Methode ist sehr elegant und anscheinend auch einfach. Sie enthält jedoch eine Menge Voraussetzungen, die doch noch nicht hinreichend gesichert erscheinen.

Gehen wir auf die Ueberführungszahlen zurück, so fand Hittorf diese von der Stärke des angewendeten Stromes unabhängig, was alle späteren Versuche bestätigten und die Theorie der Ionenleitung zur Grundlage hat.

---

[1]) British Association Reports 1886, p. 389. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 501 (1899). In den Formeln S. 515 daselbst sind Druckfehler zu berichtigen.

Die Temperatur übte in einzelnen Fällen eine relativ geringe Wirkung aus. So bemerkte Hittorf in den Ueberführungszahlen von Kupfersulfat kaum eine Aenderung, wenn die Temperatur von 4° C. auf 21° C. stieg. Gleiches ergab sich für die von Chlorkalium und anderen Elektrolyten. Bestände eine solche Unabhängigkeit der Wanderzahlen von der Temperatur thatsächlich und allgemein, so würde das bedeuten, dass in jedem Elektrolyt die Beweglichkeiten gleiche Functionen der Temperatur sind. Doch liegen verschiedene Beobachtungen vor, welche dem widersprechen.

Herr Willy Bein [1]) findet für Chlor in einer wässerigen Lösung von HCl innerhalb der Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 5$ bis 200:

Temperatur τ° C.		9,0	16,5	50	77	96,5
Wanderzahl z'	beob. . .	0,167	0,170	0,199	0,219	0,252
	ber. . .	0,165	0,182	0,202	0,226	0,244
Differenzen		+ 0,002	— 0,012	— 0,003	— 0,007	+ 0,008

Die Berechnung ist mit der Formel

$$z' = 0{,}157 + 0{,}0009\,\tau$$

ausgeführt. Die Wanderzahl z' wächst hiernach mit steigender Temperatur, was auch durch die Versuche der Herren Noyes und Sammet bestätigt wird. Und die Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht unbedeutend. Gleichfalls nach Herrn Bein soll für Chlor in wässeriger Lösung von NaCl umgekehrt die Wanderzahl fallen mit steigender Temperatur. Er findet:

Temperatur τ° C.		10	12	51	76	95	97
Wanderzahl z'	beob. . .	0,615	0,613	0,583	0,578	0,557	0,547
	ber. . . .	0,615	0,613	0,584	0,566	0,552	0,550
Differenzen		—	—	— 0,001	+ 0,012	+ 0,005	— 0,003

$$z' = 0{,}622 - 0{,}00074\,\tau.$$

Abnahme der Wanderzahl des Chlors mit wachsender Temperatur fand Herr Bein ferner in den wässerigen Lösungen von LiCl, $CaCl_2$, $CdCl_2$ und $BaCl_2$. Wie Chlor in diesen Lösungen, verhalten sich auch Jod in LiJ, NO_3 in $AgNO_3$, SO_4 in $CuSO_4$, und manche andere.

Für das letztgenannte Elektrolyt giebt Herr Campetti [2])

bei $10^{-3}\varphi = 10$				bei $10^{-3}\varphi = 4$		
τ° C. . . .	0	29,1	47,7	τ° C.	0	45
z'	0,541	0,537	0,529	z'	0,538	0,525

[1]) Wied. Ann. 46, 29 (1892); Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 1 (1898); 28, 439 (1899). — [2]) Beibl. f. Phys. 22, 413.

Dem Verhalten des Cl in HCl entspricht dagegen das von SO_4 in H_2SO_4, wofür die Formel nach Herrn Bein bei $10^{-3}\varphi = 4$ lautet:

$$\varepsilon' = 0{,}160 + 0{,}0015\,\tau,$$

wie auch andere Versuche bestätigen. Ferner das von Cl in KCl (bei 14° ist $\varepsilon' = 0{,}503$, bei 76° dagegen $\varepsilon' = 0{,}513$, wobei $10^{-3}\varphi$ zwischen 5 und 100 beträgt und in $CoCl_2$), von SO_4 in Ag_2SO_4, $ZnSO_4$ und in $CdSO_4$ u. s. f.

Für $AgC_2H_3O_2$ ist nach Herrn Campetti[1]) bei $10^{-3}\varphi = 4$:

τ° C.	0	28,3	45,0	49,7
ε'	0,374	0,382	0,389	0,387

In anderen Fällen scheint die Wanderzahl mit steigender Temperatur erst anzuwachsen, um dann wieder abzunehmen, wie für Br in $CdBr_2$, für NO_3 in $Pb(NO_3)_2$ u. a. Auch besteht hinsichtlich des Verhaltens der Wanderzahlen Abhängigkeit von der Concentration. Die Verhältnisse sind also recht undurchsichtig. Im Allgemeinen scheinen Wanderzahlen, die unterhalb etwa 0,5 liegen, mit steigender Temperatur zu wachsen, um sich der 0,5 zu nähern, solche, die oberhalb 0,5 sich befinden, zu fallen, gleichfalls zum Zwecke, der 0,5 sich anzuschliessen. Doch bestehen Ausnahmen von dieser Regel. So wächst ε' für SO_4 in dem Elektrolyt $CdSO_4$ mit steigender Temperatur, wiewohl diese Zahl schon bei 10° C. fast 0,68 beträgt, ebenso ε' für Cl in $CoCl_2$, während es bei 26° schon gleich 0,736 ist. In $CdCl_2$ ist ε' bei 24° gleich 0,657, bei 97° C. gleich 0,963, beides für $10^{-3}\varphi = 0{,}5$. Der entgegengesetzte Fall freilich, dass ε' kleiner ist als 0,5 und gleichwohl mit wachsender Temperatur fällt, lässt sich nur unsicher aus den vorhandenen Zahlen entnehmen. So ist in $CdCl_2$ bei $10^{-3}\varphi = 8$ für Cl bei 24,5° das $\varepsilon' = 0{,}570$, bei 97° aber 0,475, ist also unter 0,5 gesunken, wie es auch umgekehrt Wanderzahlen giebt, die, zwar mit kleineren Beträgen als 0,5 beginnend, steigen, wenn die Temperatur erhöht wird, aber die 0,5 überschreiten[2]).

Das alles betraf Beispiele für Wanderzahlen der Anionen, da $\varepsilon^{\cdot} = 1 - \varepsilon'$ ist, verhalten sich die Kationen entgegengesetzt wie die mit ihnen verbundenen Anionen. So ist in der Verbindung $CuSO_4$ für Cu das $\varepsilon^{\cdot} = 0{,}362$ bei 15° C., und $= 0{,}378$ bei 75° C. Frl. Hertz[3]) findet bei hoher Verdünnung für K in KCl das $\varepsilon^{\cdot} = 0{,}493$ bei 0° C. und $\varepsilon^{\cdot} = 0{,}498$ bei 30° C. Noyes und Sammet[4]) geben für Wasserstoff aus HCl bei $10^{-3}\varphi = 60$

bei 10° C.	$\varepsilon^{\cdot} = 0{,}841$
„ 20° C.	$\varepsilon^{\cdot} = 0{,}833$
„ 30° C.	$\varepsilon^{\cdot} = 0{,}823$

[1]) Beibl. f. Phys. **22**, 413. — [2]) Die Beispiele sind sämmtlich aus Winkelmann's Handbuch der Physik **4** (2), 891 entnommen, wo auch die Literatur nachzusehen ist. — [3]) Dissertation. Berlin 1904. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 49 (1903).

In concentrirteren Lösungen von $CdSO_4$ fand sich nach Gordon[1]):

Temperatur . . .	10°	40°	80°	bei 11,56 Gew.-Proc.,
z	0,328	0,283	0,281	
Temperatur . . .	10°	40°	80°	
z	0,197	0,190	0,203	„ 34,8 „

Lösungen von $CdBr_2$ ergaben bei 29 Gew.-Proc.:

Temperatur	7°	40°	75°
z	0,106	— 0,040	+ 0,030

solche von CdJ_2 bei 35 Gew.-Proc.:

Temperatur	40°	74°
z	— 0,232	— 0,231

Das den letzten Zahlen anhaftende negative Zeichen würde übrigens zu Folge Gleichung 23) bedeuten, dass $G - g > \mu \frac{m}{\varepsilon}$ ist, d. h. dass in diesem Falle im Kathodenraume während des Stromganges nicht soviel durch Einwanderung von Kationen und Auswanderung von Anionen an Kationen frei geworden ist, als sich an der Kathode ausschied, dass also der fehlende Bedarf aus dem übrigen Theile der Lösung entnommen werden musste. Ich füge sogleich hinzu, dass dann die Wanderzahl des anderen Ion sich grösser als 1 ergeben muss, von diesem also in den Anodenraum mehr eingewandert ist als zur Ausscheidung erforderlich.

Dieses Verhalten ist abnorm und wird von Hittorf durch das Vorhandensein von associirten Molekeln in der Lösung erklärt, die sich erst in hohen Verdünnungen in die normalen Molekeln zerlegen.

Sehr erheblich ist der Einfluss der Concentration auf die Ueberführungszahlen, und zwar geht er dahin, dass mit wachsender Verdünnung einem Endwerthe zugestrebt wird. Ich führe einige Reihen aus Hittorf's klassischen Untersuchungen an:

Chlornatrium					Chlorbaryum				
t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	z	z'	t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	z	z'
13	1,1716	3,472	0,352	0,648	14,4	1,2277	3,629	0,336	0,664
8,6	1,1159	5,541	0,355	0,645	5,6	1,2221	3,777	0,341	0,659
8,6	1,1159	5,542	0,350	0,650	7,3	1,2546	3,254	0,337	0,663
16,2	1,0334	20,706	0,366	0,634	7,3	1,2546	3,238	0,339	0,661
17,4	1,0068	104,76	0,372	0,628	19,0	1,1028	8,388	0,358	0,642
—	—	308,78	0,378	0,622	19,7	1,0112	79,6	0,384	0,616
—	—	308,78	0,377	0,623	9,6	1,007	126,7	0,390	0,610
5,6	1,0023	320,33	0,387	0,613	9,6	1,007	126,4	0,382	0,618
—	—	320,33	0,378	0,622					

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 483 (1897).

Chlorcalcium					Chlorwasserstoff				
t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	z'	z'	t^0 C.	Spec. Gew.	Gramm H_2O auf 1 g Elektrolyt	z'	z'
20	1,3637	1,697	0,220	0,780	—	—	2,908	0,681	0,319
12,4	1,3160	2,068	0,229	0,771	7,4	1,0472	9,863	0,807	0,193
2,8	1,2884	2,361	0,235	0,765	7,4	1,0139	36,222	0,832	0,168
9,7	1,2529	2,739	0,251	0,749	7,6	1,0062	82,261	0,839	0,161
20,8	1,1819	3,949	0,273	0,727	—	—	140,99	0,829	0,171
20,3	1,0382	20,918	0,317	0,683	7,8	1,0016	321,34	0,782	0,218
9	1,0062	138,26	0,327	0,673	7,5	1,0002	2125,91	0,790	0,210
8	1,0036	229,2	0,317	0,683					
Chlorcadmium					Jodcadmium				
10,6	1,5704	1,272	—0,015	1,015	—	—	1,831	—0,258	1,258
9,8	1,5681	1,269	—0,016	1,016	11	1,2551	3,04	—0,192	1,192
6,8	1,5657	1,285	—0,014	1,014	11,8	1,1854	4,277	—0,148	1,148
7	1,3899	1,983	+0,127	0,873	11,2	1,0456	18,12	+0,069	0,931
9,6	1,2891	2,759	+0,221	0,779	—	—	69,60	+0,358	0,642
9,5	1,2415	3,355	+0,228	0,772	10	1,005	166,74	+0,387	0,613
—	—	5,761	+0,256	0,744					
7,8	1,009	98,708	+0,275	0,725					
10,5	1,0045	191,82	+0,292	0,708					

In fünf der gegebenen sechs Beispiele wächst die Wanderzahl des Kations mit steigender Verdünnung und nimmt entsprechend die Wanderzahl des Anions ab. Das zeigt sich noch in den meisten anderen Fällen. Es scheint auch zuzutreffen für Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser. So ist nach Hittorf:

Jodcadmium in Alc. absol.			Jodzink in Alc. absol.		
Gramm C_2H_6O auf 1 g Elektrolyt	z'	z'	Gramm C_2H_6O auf 1 g Elektrolyt	z'	z'
1,107	— 1,102	2,102	0,520	— 1,161	2,161
1,394	— 1,001	2,001	0,707	— 1,008	2,008
1,695	— 0,909	1,909	1,534	— 0,711	1,711
2,190	— 0,848	1,848	1,534	— 0,705	1,705
2,466	— 0,827	1,827	4,933	— 0,254	1,254
2,466	— 0,819	1,819	16,144	+ 0,253	0,747
8,375	— 0,552	1,552			
37,221	— 0,318	1,318			
Chlorzink in Alc. absol.					
1,736	— 0,998	1,998			
6,78	— 0,538	1,538			

Von anderen Forschern rühren ähnliche Ergebnisse her; Herr Schlundt[1]) findet für $z^{\cdot}$ und z' in $AgNO_3$:

Lösung in Acetonitril			Lösung in Pyridin		
$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'	$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'
1	0,383	0,617	1	0,326	0,674
4	0,422	0,578	2	0,342	0,658
10	0,448	0,552	10	0,390	0,610
35	0,473	0,527	40	0,440	0,560

Indessen giebt es auch Fälle, in denen das Umgekehrte stattfindet, so bei Kalilauge, Silbernitrat und Kaliumsulfat.

Für wässerige Lösungen dieser Elektrolyte ist nach Hittorf:

Kalilauge			Silbernitrat			Kaliumsulfat		
$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'	$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'	$10^{-3}\varphi$	$z^{\cdot}$	z'
0,5	0,521	0,479	0,42	0,532	0,468	10	0,507	0,493
1	0,513	0,487	0,46	0,522	0,478	50	0,504	0,496
3	0,506	0,494	0,9	0,505	0,495			
10	0,503	0,497	1,8	0,490	0,510			
			2,5—40	0,474	0,526			

Für Lösungen in Bromwasserstoff giebt Herr Steele[2]) bei Temperaturen gegen — 80° C.:

Elektrolyt	$10^3\eta$	$z^{\cdot}$
Aether	1,0	0,82
Triäthylammoniumbromid	0,5	0,18
„	0,62—0,75	0,22
„	1,04	0,35
Aceton	1,0	0,38
„	1,82	0,95
Methylhexylketon	0,9	0,39
„	1,8	0,77

Die Zahlen sind durchschnittlich auffallend gross, ausserdem nehmen sie mit wachsender Concentration, entgegen der durchschnittlichen Regel, zu.

Im Uebrigen kann es angesichts der nicht unerheblichen Schwierigkeit der Untersuchungen nicht auffallen, dass die Ergebnisse der verschiedenen Forscher von einander sehr abweichen.

---

[1]) Aus Jahn, Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 68 (1905). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 177 (1906).

Eigenartig verhalten sich die Wanderzahlen von HCl in Wasser. Nach der schon gegebenen Zusammenstellung nimmt mit wachsender Verdünnung ε' erst zu, um dann zu fallen, ε also der Regel entsprechend erst ab, um dann gegen die Regel zu steigen. Kaliumchlorid in Wasser zeigt auf langer Strecke fast constante Wanderzahlen, $\varepsilon' = 0{,}497$, $\varepsilon = 0{,}503$ nach den letzten Berechnungen des Herrn F. Kohlrausch, von $10^{-3}\varphi = 7$ ab.

Im Uebrigen nähern sich allerdings die Wanderzahlen der Ionen mit wachsender Verdünnung bestimmten Grenzwerthen. Diese Grenzwerthe sind bis zu einem gewissen Grade abhängig von dem Elektrolyt, aus dem das Ion entstanden ist. So haben wir in Temperaturen zwischen 18° und 20° C. aus:

	KCl	KBr	KJ	KNO_3	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$KC_2H_3O_2$
ε'_K	0,497	0,496	0,488	0,505	0,497	0,668
	NaCl	NaBr	NaJ	$NaNO_3$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$NaC_2H_3O_2$
ε'_{Na}	0,386	0,397	0,374	0,386	0,391	0,567
	HCl	HBr	HJ	—	$\frac{1}{2}H_2SO_4$	
ε'_H	0,832	0,822	0,784 (?)	—	0,825	

	KCl	HCl	NaCl	LiCl	NH_4Cl	$\frac{1}{2}BaCl_2$	$\frac{1}{2}SrCl_2$	$\frac{1}{2}CaCl_2$	$\frac{1}{2}MgCl_2$	$\frac{1}{2}CdCl_2$
ε'_{Cl}	0,503	0,168	0,614	0,679	0,509	0,564	0,568	0,640	0,615	0,567

	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}Na_2SO_4$	$\frac{1}{2}Li_2SO_4$	$\frac{1}{2}MgSO_4$	$\frac{1}{2}ZnSO_4$	$\frac{1}{2}CdSO_4$	$\frac{1}{2}CuSO_4$
ε'_{SO_4}	0,506	0,609	0,595	0,614	0,636	0,619	0,636

Vielfach stimmen die Grenzwerthe der Wanderzahlen in verschiedenen Elektrolyten mit einander recht gut überein, wie die für K und Na aus den Elektrolyten XCl, XBr, XJ, XNO_3, $\frac{1}{2}X_2SO_4$, woselbst X = K, = Na ist, die für H aus HCl, HBr, $\frac{1}{2}H_2SO_4$. Aus letzteren folgt $\varepsilon'_H = 0{,}826$, so dass, wenn dieser Werth auch für H_2O gelten sollte, $\varepsilon'_{HO} = 0{,}174$ sich ergeben würde, wie für Cl, Br, SO_4 in HCl, HBr, $\frac{1}{2}H_2SO_4$. In manchen Fällen jedoch bestehen erhebliche Differenzen zwischen ihnen. Man vergleiche namentlich die Werthe für Chlor, wo das Elektrolyt HCl eine Ausnahmestellung einnimmt.

Ausser vom Elektrolyt hängen die Grenzwanderzahlen auch von dem Lösungsmittel ab. So ist nach Herrn Cattaneo[1]) aus $AgNO_3$ für $10^{-3}\varphi = 100$ das $\varepsilon'_{NO_3} = 0{,}528$ in Wasser, $= 0{,}489$ in Methylalkohol, nach Herrn Dempfwolff[2]) im gleichen Alkohol aus KCl für $10^{-3}\varphi = 58{,}74$ das $\varepsilon'_{Cl} = 0{,}44$, wogegen in Wasser für unendliche Verdünnung aus KCl das $\varepsilon'_{Cl} = 0{,}503$ folgte. Aus des letztgenannten Beobachters Ermittelungen führe ich folgende Zusammenstellung der Wanderzahlen der Anionen für Lösungen in Methylalkohol an:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **44**, 755 (1903). — [2]) Zeitschr. f. Phys. **5**, 637 (1904).

KJ		KBr		KCl		LiBr	
$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'
2,98	0,49	10,82	0,45	25,90	0,47	1,39	0,69
6	0,44	19,20	0,43	47,52	0,44	4,27	0,65
12,50	0,37	29,75	0,42	58,74	0,44	11,49	0,56
20,34	0,33					21,75	0,55
52,87	0,32						
	0,51		0,50		0,50		

LiCl		$NaC_2H_3O_2$		$AgNO_3$		NaJ	
$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'	$10^{-3}\varphi$	z'
1,19	0,67	12,64	0,67	9,62	0,58	—	—
5,49	0,59	27,04	0,58	20,19	0,56	12,46	0,55
10,36	0,54	38,35	0,56	30,30	0,56		
12,03	0,53			40,77	0,56		
20,52	0,52						
	0,68		0,43		0,53		0,626

Die Temperatur betrug 19° C. Unterhalb des Striches habe ich zur Vergleichung die Wanderzahlen für die gleichen Ionen der gleichen Elektrolyte für Lösungen in Wasser bei unendlicher Verdünnung hingeschrieben. Man sieht, dass mit Ausnahme von $AgNO_3$ und $NaC_2H_3O_2$ alle anderen Zahlen in Methylalkohol kleiner sind als in Wasser. Ausserdem zeigt sich die hervorgehobene Regel bestätigt, wonach die Wanderzahl des Anions eines Elektrolyts mit wachsender Verdünnung abnimmt.

Die Herren Jones und Bassett[1]) haben auch die Wanderzahlen für Silbernitrat in Mischungen aus Methylalkohl und Wasser bei zwei Temperaturen, 0° und 25°, bestimmt. Die Zahlen sind von Interesse:

Temperatur	Volumprocente Methylalkohol in Wasser				
	0	25	50	75	100
	z'_{NO_3} bei $10^{-3}\varphi = 10$				
$\tau = 0°$ C. .	0,563	0,538	0,530	0,567	0,587
$\tau = 25°$ C. .	0,528	0,554	0,601	0,590	0,580

Die Anion-Wanderzahlen bei 0° nehmen mit wachsendem Alkoholgehalt erst ab, dann wieder zu. Bei 25° ist der Gang gerade umgekehrt, sie wachsen erst, um dann wieder abzunehmen. Dazwischen sollte eine Temperatur vorhanden sein, bei der die Wanderzahlen fast unabhängig sind von dem Alkoholgehalt. Das ist sehr bemerkenswerth,

[1]) American Chemical Journal 32, 440 (1904).

aber kaum zu verstehen. Die Zahlen bei reinem Methylalkohol stimmen übrigens gut mit den oben nach Herrn Dempfwolff für Silbernitrat gegebenen.

Herr Eisenstein [1]) findet für die Grenzwanderzahl des Natriums aus Natriumchlorid in wässerigen alkoholischen Lösungen:

Gewichtsprocente Alkohol	ε_{Na}
0,00	0,396
8,01	0,401
16,23	0,413
20,41	0,417
24,58	0,424
33,10	0,426

Alle Zahlen sind hier grösser als bei gleichem Elektrolyt in Wasser und steigen mit wachsendem Alkoholgehalt. Umgekehrt fällt im gleichen Lösungsmittel die Wanderzahl für Silber aus Silbernitrat, denn sie beträgt nach Herrn Campetti bei $\tau = 20^0$ C. und $10^{-3}\varphi = 10$ in absolutem Alkohol 0,407, in einer Wasser-Alkohollösung von etwa 50 Proc. dagegen 0,468. Aehnlich sind die Ergebnisse für andere Stoffe. Die Wanderzahlen finden sich also bald grösser, bald kleiner als in wässerigen Lösungen.

Von Interesse sind die Ermittelungen der Herren E. C. Franklin und Hamilton P. Cady [2]) über die Wanderzahlen einiger Salze in flüssigem Ammoniak. Für unendliche Verdünnung und bei der Temperatur -33^0 C. soll demnach sein:

Salz	z'	z' in H_2O bei 18° C.	$(\lambda_\infty)_{NH_3} : (\lambda_\infty)_{H_2O}$
Aus NH_4NO_3	0,570	0,487	2,4
„ KNO_3	0,501	0,481	2,7
„ $NaNO_3$	0,574	0,577	2,8
„ NaCl	0,581	0,596	2,7
„ NaBr	0,573	—	2,7
„ $AgNO_3$	0,614	0,522	2,5

Die Wanderzahlen sind also sehr beträchtlich und durchschnittlich wesentlich grösser als in Wasser bei 18° C. Abgesehen von $AgNO_3$ stimmt die Folge der Salze in NH_3 mit der in H_2O. Die letzte Spalte zeigt noch, dass die Grenzleitfähigkeit der betreffenden Salze in Ammoniak mehr als $2^1/_2$ mal grösser ist als in Wasser.

[1]) Dissertation. Berlin 1902. Nach Jahn, Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 70. Die Verdünnung ist nicht angegeben. — [2]) Journal of the American Chemical Society **26**, 530 (1904).

Noch möchte ich bemerken, dass nach Herrn Denison[1]) ein Zusatz von Gelatine zu Wasser auf das Verhältniss der Ionenbeweglichkeiten einen Einfluss erst gewinnt, wenn die Lösung zu Gelée erstarrt. Er findet für Strontiumchlorid $SrCl_2$:

$$10^{-3}\varphi = 2 \begin{cases} \text{flüssig} & l'/l' \ldots\ldots 1{,}74 \\ \text{gelatineartig} & \text{„} \ldots\ldots 1{,}73 \\ \text{fast geléeartig} & \text{„} \ldots\ldots 1{,}85 \end{cases}$$

$$10^{-3}\varphi = 1 \begin{cases} \text{flüssig} & l'/l' \ldots\ldots 1{,}79 \\ \text{gelatineartig} & \text{„} \ldots\ldots 1{,}83 \\ \text{fast geléeartig} & \text{„} \ldots\ldots 2{,}04 \end{cases}$$

Nunmehr kehren wir zu der Betrachtung der Beweglichkeiten zurück und zum Kohlrausch'schen Gesetz. Mit den Ueberführungszahlen werden die Beweglichkeiten aus den Formeln unter 15) berechnet.

Ich gebe zunächst nach Herrn F. Kohlrausch[2]) (allein, sodann in Verbindung mit Herrn Maltby und mit Herrn Steinwehr) die von ihm nach dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft für die sichersten gehaltenen Zahlen für die Beweglichkeiten einiger Ionen bei verschiedenen Verdünnungen und für die Grenzbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung. Dabei handelt es sich um wässerige Lösungen.

1. Ionenbeweglichkeiten bei verschiedenen Verdünnungen und bei 18° C.

$10^{-3}\varphi$	$K^{\cdot}$	$Na^{\cdot}$	$Li^{\cdot}$	Cl'	NO_3'	JO_3'
∞	64,67	43,55	33,44	65,44	61,78	33,87
10 000	64,15	43,20	33,17	64,93	61,33	33,49
5 000	64,01	43,05	33,05	64,78	61,14	33,37
2 000	63,67	42,76	32,77	64,43	60,76	33,07
1 000	63,32	42,45	32,49	64,04	60,38	32,76
500	62,77	42,03	32,12	63,52	59,85	32,28
200	61,8	41,3	31,4	62,5	58,8	
100	60,8	40,5	30,8	61,5	57,6	
50	59,5	39,5	30,0	60,2	56,1	
20	57,3	38,0	28,8	58,2	54,5	
10	55,1	36,4	27,5	55,8	50,7	

Ueber die bei der Berechnung dieser Beweglichkeiten benutzten Untersuchungen und über die Art, wie die Berechnung ausgeführt

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **43**, 595 (1903). — [2]) Wissenschaftliche Abhandlungen der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt **3**, 157. Sodann Sitzungsberichte der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu Berlin 1899, S. 669; 1900, S. 1002; 1902, S. 572; 1904, S. 1217.

wurde, muss ich auf die Originalarbeit verweisen (insbesondere auf die unten an erster Stelle genannte). Man sieht die Beweglichkeiten steigen. stetig mit wachsender Verdünnung. Das Gesetz hierfür wird später behandelt.

2. Ionenbeweglichkeiten bei unendlicher Verdünnung und 18° C.

Ion	l_{18}	$\frac{1}{l_{18}}\left(\frac{dl}{d\vartheta}\right)_{18}$	Ion	l_{18}	$\frac{1}{l_{18}}\left(\frac{dl}{d\vartheta}\right)_{18}$	Ion	l_{18} bei $10^{-3}\varphi = 1000$	Ion	l_{18}
$Li^{\cdot}$ . . .	33,44	0,0265	$C_5H_9O_2'$.	25,7	0,0244	BrO_3' . .	46,2	$\frac{1}{2}Sr^{\cdot\cdot}$ . .	51,9
$Na^{\cdot}$ . . .	43,55	0,0244	$C_2H_3O_2'$.	35,0	0,0238	ClO_4' . .	64,7	$\frac{1}{2}Ca^{\cdot\cdot}$ . .	52,1
F' . . .	46,64	0,0238	JO_3' . .	33,87	0,0234	JO_4' . .	47,7	$\frac{1}{2}Cd^{\cdot\cdot}$ . .	47,4
$Ag^{\cdot}$ . . .	54,02	0,0229	ClO_3' . .	55,03	0,0215	MnO_4' .	53,4	$\frac{1}{2}Cu^{\cdot\cdot}$ . .	47,2
$K^{\cdot}$ . . .	64,67	0,0217	NO_3' . .	61,78	0,0205	CHO_2' .	46,7	$\frac{1}{2}C_2O_4'$.	63,8
Cl' . . .	65,44	0,0216	OH' . .	174	0,0180	$C_2H_3O_2'$.	31,0	$\frac{1}{2}CrO_4'$.	72
$Tl^{\cdot}$ . . .	66,00	0,0215	$\frac{1}{2}Zn^{\cdot\cdot}$ . .	45,6	0,0251	$C_4H_7O_2'$.	27,6		
J' . . .	66,40	0,0213	$\frac{1}{2}Mg^{\cdot\cdot}$.	46,1	0,0256	$C_6H_{11}O_2'$	24,3		
Br' . . .	67,63	0,0215	$\frac{1}{2}Ba^{\cdot\cdot}$ . .	55,9	0,0238				
$Rb^{\cdot}$ . . .	67,6	0,0214	$\frac{1}{2}Pb^{\cdot\cdot}$ . .	61,5	0,0243				
$Cs^{\cdot}$ . . .	68,2	0,0212	$\frac{1}{2}SO_4''$.	68,7	0,0227				
$H^{\cdot}$ . . .	318	0,0153!	$\frac{1}{2}CO_3''$.	70	0,0270				
SCN' . .	56,63	0,0221							
$NH_4^{\cdot}$ . .	64,4	0,0222							

Herr F. Kohlrausch bildet nun aus den Zahlen für die sechs Ionen der Tabelle 1 durch Addition die Aequivalentleitfähigkeiten einer Reihe Elektrolyte und vergleicht die Ergebnisse mit denen unmittelbarer Bestimmung bei 18° C. So erhält er die nachfolgenden Abweichungen, die zu den berechneten Zahlen zu addiren wären, um die beobachteten zu bekommen:

$10^{-3}\varphi$	KCl	NaCl	LiCl	KNO_3	$NaNO_3$	$LiNO_3$	KJO_3	$NaJO_3$	$LiJO_3$
10 000	− 0,01	− 0,03	+ 0,04	+ 0,02	+ 0,02	− 0,04	0,00	0,00	0,00
5 000	− 0,01	− 0,01	+ 0,02	+ 0,04	0,00	− 0,04	− 0,03	+ 0,02	+ 0,01
2 000	+ 0,01	− 0,01	− 0,01	+ 0,01	+ 0,01	− 0,01	− 0,02	0,00	+ 0,03
1 000	+ 0,02	0,00	− 0,01	− 0,01	+ 0,02	0,00	0,00	− 0,02	+ 0,02
500	+ 0,02	0,00	− 0,02	− 0,02	+ 0,01	0,00	− 0,01	− 0,01	+ 0,03
200	− 0,1	0,0	+ 0,1	+ 0,1	0,0	− 0,1	—	—	—
100	− 0,1	0,0	+ 0,2	+ 0,2	0,0	− 0,2	—	—	—
50	− 0,3	0,0	+ 0,3	+ 0,3	− 0,1	− 0,3	—	—	—
20	− 0,6	+ 0,1	+ 0,6	+ 0,6	− 0,1	− 0,6	—	—	—
10	− 1,1	+ 0,1	+ 1,0	+ 1,0	− 0,1	− 1,0	—	—	—

Man wird gestehen müssen, dass diese Abweichungen in den hohen Verdünnungen ganz unbedeutend und selbst in den mässigen Verdünnungen nicht beträchtlich sind. Bis herab zu Verdünnungen von 100 Liter Wasser auf 1 Grammäquivalent und bei manchen Elektrolyten sogar nur von 10 Liter Wasser kann man das Kohlrausch'sche Gesetz bei den genannten Salzen als durchaus gerechtfertigt bezeichnen.

Für eine Reihe von weiteren Salzen giebt Herr F. Kohlrausch folgende Gegenüberstellung der für unendliche Verdünnungen durch entsprechende Addition und der durch Beobachtung erhaltenen Aequivalentleitfähigkeit:

	Formel	$\frac{1}{2}BaCl_2$	$\frac{1}{2}Ba(NO_3)_2$	$\frac{1}{2}CaCl_2$	$\frac{1}{2}Ca(NO_3)_2$
λ_{18}	ber.	121,38	117,72	117,50	113,84
	beob.	121,40	117,75	117,50	113,85
	Formel	$\frac{1}{2}K_2SO_4$	$\frac{1}{2}Li_2SO_4$	$\frac{1}{2}MgCl_2$	$\frac{1}{2}MgSO_4$
λ_{18}	ber.	133,36	102,13	111,58	114,79
	beob.	133,50	101,98	111,88	114,58

Die Abweichungen sind auch hier ganz geringfügig, selbst bei den Magnesiumsalzen, wo sie noch die vergleichsweise grössten Beträge erreichen.

Mit weniger grosser Genauigkeit seien Vergleichungen nach Berechnungen aus Tabelle 2 und Beobachtungen, die dem oft erwähnten Werke von Kohlrausch und Holborn entnommen sind, zusammengestellt. Die letzteren beziehen sich, wenn nichts bemerkt ist, auf eine Verdünnung von $10^{-3}\varphi = 10\,000$. Es handelt sich abermals um Salze:

	Formel	KJ	NaJ[1]	$KC_2H_3O_2$	$NaC_2H_3O_2$
λ_{18}	ber.	131,1	108	99,7	78,6
	beob.	131	108	100,5!	77,3
	Formel	$KClO_3$	$NaClO_3$	$KClO_4$[1]	$NaClO_4$[1]
λ_{18}	ber.	119,7	98,6	129,4	108,2
	beob.	121!	96	124	106

Formel	LiJ	$LiClO_3$[1]	$LiClO_4$[1]	KBr[1]	NaBr[1]	CsCl[1]	RbCl[1]	NH_4Cl
ber.	97,8	88,5	98,1	132,3	111,2	134,9	133,0	(129,4
beob.	98	86	96	128	108	130	129	129)

	Formel	TlF[1]	$TlClO_3$[1]	$TlClO_4$[1]	$TlJO_3$[1]	$TlNO_3$[1]
λ_{18}	ber.	112,6	121	130,7	109,9	127,8
	beob.	110	115	122	96	121
	Formel	$AgNO_3$	$AgClO_3$[1]	$AgClO_4$[1]	$AgC_2H_3O_2$[1]	
λ_{18}	ber.	115,8	109	118,7	89,0	
	beob.	116	105	109	85	

$2\times$Formel	$Ba(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Sr(NO_3)_2$	K_2SO_4	Na_2SO_4
ber.	117,7	113,9	123,3	112,8	133,4	112,3
beob.	115,3	111,9	120,7	111,7	130,8	111

$2\times$Formel	$ZnSO_4$	$CuSO_4$	$CaSO_4$	$CdSO_4$[2]	$LiSO_4$	Ag_2SO_4[3]
ber.	114,3	115,9	120,8	116	102,1	122,7
beob.	110	114	115	92	101	117

[1]) $10^{-3}\varphi = 1024$. — [2]) $10^{-3}\varphi = 500$. — [3]) $10^{-3}\varphi = 2000$.

$2\times$Formel	Li_2CO_3	K_2CO_3[1]	Na_2CO_3[1]	$BaCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$SrCl_2$
λ_{18} ber.	103,4	134,7	113,6	121,3	117,5	111,5	116,9
λ_{18} beob.	100	133	112	118,0	115,2	109,4	119!

$2\times$Formel	$Sr(NO_3)_2$	$Sr(C_2H_3O_2)_2$	CdJ_2[2]	$CdBr_2$[2]	$Ba(C_2H_3O_2)_2$	$Ca(C_2H_3O_2)_2$
λ_{18} ber.	113,3	86,5	113,8	115	86,5	86,5
λ_{18} beob.	113	88	92	99	88	83

$2\times$Formel	$MgBr_2$[1]	$Mg(NO_3)_2$[1]	$Mg(JO_3)_2$[1]	$MgCrO_4$[1]	$Mg(C_2H_3O_2)_2$[1]
λ_{18} ber.	113,6	107,8	79,9	118	91,0
λ_{18} beob.	110	108	79	101	81

$2\times$Formel	$Mg(CHO_2)_2$[1]	$Mg(C_4H_7O_2)_2$[1]	$Mg(C_3H_5O_2)_2$[1]	$Mg(C_5H_9O_2)_2$[1]
λ_{18} ber.	92,7	73,6	77	71,7
λ_{18} beob.	90	72	75	72

Trotz mannigfacher Abweichungen können auch diese Zahlen nur zur Bestätigung des Kohlrausch'schen Gesetzes dienen. Nur solche Differenzen würden diesem Gesetze zuwiderlaufen, wenn die beobachteten Zahlen grösser sind als die berechneten — sie sind mit einem Ausrufungszeichen versehen, weil die beobachteten Aequivalentleitfähigkeiten sich noch nicht auf unendliche Verdünnung beziehen und für solche noch grösser ausfallen sollten.

Ich füge noch einige Zahlen für Säuren und Basen hinzu:

Formel	HCl[1]	$HClO_3$[3]	$HClO_4$[3]	HBr[3]	HJ[3]	HJO_3[4]
λ_{18} ber.	383,4	373	382,7	385,6	384,4	351,9
λ_{18} beob.	377	342	347	345	344	322

Formel	HJO_4[3]	HF[3]	$\frac{1}{2}H_2SO_4$[4]	$C_2H_4O_2$[5]	$\frac{1}{2}HCrO_4$[3]	HSCN[3]
λ_{18} ber.	365,7	364,6	386,7	353,0	390	374,6
λ_{18} beob.	332	191	368	107	322	337

Formel	KOH[1]	NH_4OH[3]	TlOH	$\frac{1}{2}Sr(OH)_2$	$\frac{1}{2}Ba(OH)_2$
λ_{18} ber.	230	238,4	240	225,9	229,9
λ_{18} beob.	234!	34	213	386!	404

Hier sind allerdings erhebliche Widersprüche gegen das Kohlrausch'sche Gesetz vorhanden und — bei den Laugen — auch solche, die nicht durch die gegen die vorausgesetzte unendliche Verdünnung zurückstehende thatsächliche Verdünnung erklärt werden können, wie bei Kali-, Strontium- und Baryumlauge. Aber auch gar zu hohe berechnete Zahlen, wie bei HF, $C_2H_4O_2$, NH_4OH, dürfen gegen das Gesetz geltend gemacht werden. Und derartige Fälle giebt es noch viele.

Wir schliessen hieraus, dass das Kohlrausch'sche Gesetz wesentlich bei Salzen Anwendung findet, indem bei diesen die Bedingungen, unter denen es gilt, ganz oder wenigstens angenähert erfüllt sind, namentlich, wenn es sich um ein- und einwerthig, ein- und zweiwerthig und zwei- und zweiwerthig zusammengesetzte Salze handelt.

Wir kommen nunmehr zu Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser. Hier ist das Material noch äusserst lückenhaft.

---

[1]) $10^{-3}q = 1000$. — [2]) $10^{-3}q = 500$. — [3]) $10^{-3}\varphi = 1024$. — [4]) $10^{-3}q = 2000$. — [5]) $10^{-3}\varphi = 10000$.

Für Lösungen in Schwefeldioxyd (SO_2) giebt Herr Walden[1]) bei 0^0 und $10^{-3}\varphi = 64$ folgende Zusammenstellung für die Aequivalentleitfähigkeiten:

	Br′	J′	CNS′
$K^{\cdot}$	34,4	48,3	22,0
$NH_4^{\cdot}$	—	44,3	10,0
$N(CH_3)_4^{\cdot}$	94,5	97,9	—

Daraus folgt

$\lambda_{KJ} - \lambda_{KBr} = 13{,}9$ | $\lambda_{KJ} - \lambda_{KCNS} = 26{,}3$

$\lambda_{N(CH_3)_4J} - \lambda_{N(CH_3)_4Br} = 3{,}4$ | $\lambda_{NH_4J} - \lambda_{NH_4CNS} = 34{,}3$

Zu Folge der dem Kohlrausch'schen Gesetz entsprechenden Gleichungen unter 10) auf S. 616 sollten je die unter einander stehenden Zahlen gleich sein, was, wie man sieht, nicht zutrifft, also jenem Gesetze widerspricht.

Der gleiche Forscher[2]) theilt für zwei andere Lösungsmittel dem Gesetze günstige Ergebnisse mit.

In Epichlorhydrin (OC_3H_5Cl) ist die Aequivalentleitfähigkeit für unendliche Verdünnung und bei 25^0 C.:

	J′	Br′	Cl′
$N(CH_3)_4^{\cdot}$	73,8	73,7	70,0
$N(C_2H_5)_4^{\cdot}$	66,8	—	62,8
$N(C_3H_7)_4^{\cdot}$	59,0	—	—

somit

$\lambda_{N(CH_3)_4J} - \lambda_{N(CH_3)_4Cl} = 3{,}8$ $\quad$ $\lambda_{N(CH_3)_4J} - \lambda_{N(C_2H_5)_4J} = 7{,}0$

$\lambda_{N(C_2H_5)_4J} - \lambda_{N(C_2H_5)_4Cl} = 4{,}0$ $\quad$ $\lambda_{N(CH_3)_4Cl} - \lambda_{N(C_2H_5)_4Cl} = 7{,}2$

In Acetonitril (CH_3CN) findet sich unter gleichen Bedingungen:

	Br′	J′	SCN′
$K^{\cdot}$	—	207	223
$Na^{\cdot}$	—	198	215
$N(CH_3)_4$	—	205	—
$N(C_2H_5)_4$	191	200	—

somit

$\lambda_{KJ} - \lambda_{KSCN} = 16$ $\quad$ $\lambda_{KJ} - \lambda_{NaJ} = 9$

$\lambda_{NaJ} - \lambda_{NaSCN} = 17$ $\quad$ $\lambda_{KSCN} - \lambda_{NaSCN} = 8$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 170 (1902). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 129 (1906).

In beiden Fällen stimmen die unter einander stehenden Zahlen gut überein.

Für Lösungen in Methylalkohol giebt Herr Dempfwolff[1]) zunächst folgende Tabelle der Aequivalentleitfähigkeiten:

KCl		KBr		KJ		LiCl	
$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}
∞	92	∞	98	∞	98	∞	77
5000	88	4096	91,3	5680	92,3	5000	75
1000	86,6	1024	87,6	1799	90,9	1000	74,4
500	85,0	512	84	568	88	500	74
59	70,8	—	—	52,5	79,6	—	—
48	68,9	—	—	—	—	—	—
—	—	30	68,7	—	—	—	—
26	63,2	19	64,4	20	71,4	20,5	52,9
		11	58,2	12,5	67,0	12	47,6
				5,98	59,9	10,5	46,3
				2,97	51,8	5,6	39,7
						1,16	20,0

LiBr		NaJ		$NaC_2H_3O_2$		$AgNO_3$	
$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}	$10^{-3}\varphi$	λ_{18}
∞	78?	∞	94	∞	94?	∞	98
—	—	5000	90,8	—	—	5000	89
—	—	1000	89,8	—	—	1000	86
—	—	500	84,4	—	—	500	82
—	—	—	—	50	43,7	40,8	52,9
—	—	—	—	40	43,0	30,3	50,1
—	—	—	—	31	40,8	20,2	45,0
21	57	—	—	26	39,5	9,6	36,2
12	51	12,5	57,3	12	32,5	6,2	30,1
—	—						
4,28	40,5						
1,38	25,4						

und dann als Ionenbeweglichkeiten für unendliche Verdünnung:

KCl		KBr		KJ		LiCl		LiBr		NaJ		$NaC_2H_3O_2$		$AgNO_3$	
l'	l''	l'	l''	l'	l''	l'	l''	l'	l''	l'	l''	l'	l''	l'	l''
51,5	40,5	56,4	41,2	66,6	31,4	37,0	40,0	37?	41	42,3	51,7	42,3?	53,6	43,1	54,9

[1]) Zeitschr. f. Phys. 5, 637 (1904).

Die Zahlen sind den obigen Werthen der Leitfähigkeit für $\varphi = \infty$ angepasst. Aber mindestens für K und J entsprechen sie dem Kohlrausch'schen Gesetz nicht, da sie aus verschiedenen Elektrolyten sich verschieden ergeben. Für Cl, Br und Na liessen sich trotz Ungleichheit der Elektrolyte gleiche Zahlen annehmen. Und so mag das Gesetz hier wenigstens zum Theil gelten.

Nach Herrn Jones und Bassett[1]) haben wir für Lösungen von Silbernitrat in Methylalkohol und Mischungen mit Wasser:

	Gewichtsprocente Methylalkohol				
	0	25	30	75	100
	l' bei $10^{-3}\varphi = 10$				
$\tau = 0^0$ C.	35,51	19,18	15,71	17,04	23,31
$\tau = 25^0$ C.	58,25	40,24	34,65	30,88	30,96
	l' bei $10^{-3}\varphi = 10$				
$\tau = 0^0$ C.	27,59	16,46	12,92	12,99	16,40
$\tau = 25^0$ C.	51,97	31,44	22,15	21,45	22,46

Die Beweglichkeiten bei 25° sind fast doppelt so gross wie die bei 0°, sie nehmen bei beiden Temperaturen mit wachsendem Gehalt an Alkohol erst ab, dann wieder zu (vergl. S. 627). Wenn man beachtet, dass die von Herrn Dempfwolff oben für das gleiche Salz angenommenen Zahlen für unendliche Verdünnung gelten und dass nach ihm $\frac{\lambda_\infty}{\lambda_{10}} = 2{,}7$ ist, womit man die Zahlen der Herren Jones und Bassett zu multipliciren hätte, so scheinen die Angaben jenes Beobachters ziemlich gesichert zu sein, also ist es auch ihr Verhältniss zum Kohlrausch'schen Gesetz.

Auf S. 539 ist eine Zusammenstellung der Leitfähigkeiten mehrerer Salze in Aceton gegeben. Durch Differenzbildung bekommt man:

$10^{-3}\varphi$	$\lambda_{NaBr} - \lambda_{LiBr}$	$\lambda_{NaJ} - \lambda_{LiJ}$	$\lambda_{NaBr} - \lambda_{NaJ}$	$\lambda_{KBr} - \lambda_{KJ}$	$\lambda_{LiBr} - \lambda_{LiJ}$	$\lambda_{NH_4Br} - \lambda_{NH_4J}$	$\lambda_{KSCN} - \lambda_{NH_4SCN}$	$\lambda_{KJ} - \lambda_{NH_4J}$
250	+ 26	—	—	—	—	—	+ 47,4	—
500	+ 23	+ 8	— 33	—	— 48	— 46,2	+ 46,7	+ 31,9
1 000	+ 22,9	+ 5	— 25,7	—	— 47,6	— 49,5	+ 37	+ 26,3
2 000	+ 20,7	+ 4	— 19,6	— 16,6	— 36,3	— 49	+ 26,5	+ 16,6
5 000	+ 16	+ 3,4	— 12,3	— 11,7	— 24,9	— 41,7	+ 14,5	+ 8,7
10 000	+ 12,5	+ 2,3	— 7,4	— 8	— 16,6	— 31,4	+ 6,5	+ 5
20 000	+ 8,9	+ 1	— 4,1	— 4,5	— 12	— 19,4	+ 1,5	+ 1,9
50 000	+ 6,7	— 1,5	+ 1,7	— 2	— 6,5	— 4	0	+ 0,5
100 000	+ 4	— 1,5	+ 2,5	—	— 3	— 0,5	— 1	+ 0,5
∞	+ 3	— 1,5	+ 2,5	— 2	— 2	0	— 1	0

[1]) American Chemical Journal 32, 442 (1904).

Die je zwei Reihen zwischen den starken Strichen sollten übereinstimmende Zahlen enthalten; das trifft vielfach zu, vielfach aber bestehen erhebliche Abweichungen, und zwar selbst bei sehr hohen Verdünnungen. Hiernach gilt das Kohlrausch'sche Gesetz für Lösungen in Aceton nicht so allgemein wie für solche in Wasser. Es bewahrheitet sich jedoch auch bei diesen unter Umständen; es sei insbesondere auf das zweite, dritte und vierte Paar Zahlenreihen verwiesen. Manche der Abweichungen werden zweifellos aus den Beobachtungsunsicherheiten zu erklären sein.

Für Lösungen in flüssigem Ammoniak bei —33° C. liegen die schon erwähnten (S. 541) Untersuchungen der Herren Franklin und Cady vor. Die Ergebnisse sind im Folgenden zusammengestellt. Von der Einheit, in der die Beweglichkeiten ausgedrückt sind, wird später (S. 648) die Rede sein. Wenn man die Zahlen, wie angegeben, mit 0,965 40 multiplicirt, kommt man auf die bisher nach Kohlrausch benutzte Einheit. Die befolgte Untersuchungsmethode entspricht der S. 620 dargelegten:

$10^{-3}\varphi$	$0{,}965\,40^{-1}\,l'$	$10^{-3}\varphi$	$0{,}965\,40^{-1}\,l'$	$10^{-3}\varphi$	$0{,}965\,40^{-1}\,l'$
NH_4NO_3		NH_4NO_3		NH_4Cl	
6,28	131	25,17	175	4,98	309
14,06	133			8,46	280
58,5	133			18,23	229
NH_4J		NH_4J		40,7	222
29,8	126	60	176	52,75	217
31,05	129			NH_4Br	
KNO_3		KNO_3		17,01	196
8,02	172	35,6	178	19,01	188
9,61	178	94,6	176	41,75	188
9,62	177			NaCl	
23,27	174			29,45	180
56,2	175			58,5	180
185,7	171			NaBr	
$NaNO_3$		$NaNO_3$		21,35	176
4,16	126	27,0	175	45,7	172
4,42	127	28,8	174	59,75	178
9,53	130	35,6	170	KJ	
11,97	130			57,6	161
35,15	132			128,0	164
59,8	131				
62,3	132				
$NaBrO_3$					
33,5	129				
87,5	129				
109,3	135				
$AgNO_3$					
24,2	111				

Hiernach findet sich für unendliche Verdünnung:

Salz	$0{,}965\,40^{-1}\,l'$	$0{,}965\,40^{-1}\,l''$	$(l' + l'')$	λ_∞ [1])
NH_4NO_3	133	176	298	300?
KNO_3	175	176	339	338
$NaNO_3$	131	176	298	298
NaCl	131	180	307	302
NaBr	131	176	296	302
$AgNO_3$	111	176	277	295

Das Gesetz von Kohlrausch ist also auch hier in dem Sinne wenigstens erfüllt, dass die Leitfähigkeit sich als Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Ionen darstellt, denn die Zahlen der letzten Spalte haben denselben Gang wie die der vorletzten, und auch in der Grösse entsprechen sie sich, wenngleich in letzterer Hinsicht einige Differenzen unverkennbar sind, die aber bei der Schwierigkeit der einzelnen Messungen nicht auffallen dürfen [2]).

Das Gesetz von F. Kohlrausch hat noch zur Folge, dass die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Temperatur sich additiv aus der gleichen Abhängigkeit der Beweglichkeit der Ionen zusammensetzen sollte. In der Tabelle auf S. 630 sind auch die relativen Temperaturcoëfficienten der Ionenbeweglichkeiten in Wasser enthalten, wie sie Herr F. Kohlrausch aus den verschiedenen Versuchen für hohe Verdünnungen ermittelt hat. Der Genannte verbindet diese additiv und bekommt so für eine Reihe von Elektrolyten die relativen Temperaturcoëfficienten der molecularen Leitfähigkeiten, die er dann mit den unmittelbar beobachteten vergleicht. Die folgende Tabelle enthält das Ergebniss dieser Vergleichung. α_{18} bedeutet den berechneten relativen Temperaturcoëfficienten der molecularen Leitfähigkeit bei 18° C., Δ die Differenz in Einheiten der letzten Decimale gegen den beobachteten, im Sinne beobachtet weniger berechnet:

Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ
CsCl	0,0214	0	HN_4Cl . . .	0,0219	—	HCl	0,0165	— 1
RbCl . . .	0,0216	0	TlCl	0,0216	— 1	KBr	0,0216	—
KCl	0,0217	0	$BaCl_2$ . . .	0,0226	0	KJ	0,0215	—
NaCl . . .	0,0227	0	$MgCl_2$ . . .	0,0233	0	KF	0,0226	0
LiCl	0,0233	— 1	$ZnCl_2$ . . .	0,0232	— 1	NaF	0,0240	+ 1

[1]) Nach unmittelbaren Bestimmungen der Herren Franklin und Kraus, American Chemical Journal 23, 297 (1900). — [2]) Die eingehendsten Untersuchungen über das F. Kohlrausch'sche Gesetz verdanken wir wohl Herrn Ostwald, auf dessen Abhandlungen in den ersten Bänden der Zeitschr. f. physik. Chem. zu verweisen ist.

Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ	Substanz	α_{18}	Δ
$KSCN$ . . .	0,0219	—	$Ba(NO_3)_2$.	0,0220	0	$NaC_2H_3O_2$.	0,0242	— 1
$CsNO_3$ . . .	0,0208	0	$Pb(NO_3)_2$.	0,0224	—	$NaC_3H_5O_2$.	0,0244	—
$RbNO_3$ . .	0,0210	0	HNO_3 . . .	0,0163	— 2	K_2SO_4 . . .	0,0222	—
KNO_3 . . .	0,0211	0	$KClO_3$ . . .	0,0216	—	Na_2SO_4 . .	0,0234	—
$NaNO_3$ . .	0,0221	0	KJO_3 . . .	0,0224	— 2	$MgSO_4$ . .	0,0241	0
$LiNO_3$ . . .	0,0225	+ 1	$NaJO_3$ . . .	0,0240	— 1	$ZnSO_4$ . . .	0,0239	—
$TlNO_3$ . . .	0,0209	+ 1	$LiJO_3$ . . .	0,0247	+ 2	H_2SO_4 . . .	0,0161	+ 2
$AgNO_3$ . .	0,0216	—	$KC_2H_3O_2$.	0,0224	+ 1	KOH . . .	0,0161	+ 2

Man sieht, dass die Uebereinstimmung nichts zu wünschen übrig lässt. Insgesammt sind 24 Ionen betheiligt. Die Zahl der Elektrolyte beträgt 39, von denen freilich 10 eine Vergleichung nicht zuliessen.

Gehen wir nunmehr auf die Beweglichkeiten selbst ein, so fällt vor Allem auf, wie sehr die für die Ionen des Wassers aus der Reihe der übrigen hervortreten. Wie die Verhältnisse in anderen Lösungsmitteln als Wasser in dieser Hinsicht geartet sind, wissen wir freilich nicht. In Wasser aber hat Wasserstoff eine Beweglichkeit, die diejenige der selbst nach ihm am raschesten sich bewegenden Ionen noch fast um das Vier- bis Fünffache überragt. Nur das Ion Hydroxyl kommt ihm näher, seine Beweglichkeit ist etwa mehr als halb so gross wie die des Wasserstoffs. Da Wasserstoff das kleinste Moleculargewicht besitzt, stand dieses nach den hier abgeleiteten Formeln unter 4) bis 8) dieses Abschnittes zu erwarten. Indessen darf man nicht schliessen, dass die Beweglichkeit überhaupt nur umgekehrt proportional dem Moleculargewicht der Ionen sein kann. Abgesehen davon, dass dem die Erfahrung widerspricht — z. B. müsste in der Grösse der Beweglichkeit dem Hydroxyl das Lithium weit vorgehen, während es eine viel kleinere Beweglichkeit besitzt als selbst das Blei, dessen Moleculargewicht das seine fast um das Dreissigfache übertrifft —, enthalten die Formeln auch noch die Radien der Ionen und die von der Beschaffenheit der Ionen und ihrer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel abhängigen Functionen A. Was zunächst den Einfluss der Grösse der Ionen anbetrifft, so kann man, wenn die von Herrn F. Kohlrausch vertretene Ansicht zutrifft, wonach in wässerigen Lösungen die Ionen sich nicht als solche, sondern mit einer dem Wasser entnommenen Hülle bewegen, voraussehen, dass dieses für alle Ionen stattfinden wird, mit Ausnahme der Ionen des Wassers selbst, was ja ganz verständlich ist, und dass daraus die auffallend grosse Beweglichkeit dieser Ionen sich ergiebt, weil ihnen eben die hemmende Hülle fehlt. Es müssen dann in einem bestimmten Lösungsmittel von allen Ionen sich immer diejenigen dieses Mittels selbst am raschesten bewegen, also z. B. in HNO_3 die H und NO_3, in $C_2H_4O_2$ die H und $C_2H_3O_2$ u. s. f. Leider fehlt jede Untersuchung hierüber.

Die Annahme einer Hydratisirung der Ionen in wässerigen Lösungen wird durch manche unmittelbare Beobachtungen gestützt. Hier erwähne ich nur Einiges. Herr Ciamician[1]) vermuthete schon solche Hydratisirung aus der Thatsache, dass Wasser auf gewisse Salze keine Reaction ausübt, bei denen man es erwarten sollte, wie bei Chlorkalium. Die unzerlegten Wassermolekeln sollten sich zwischen die Ionen dieser Salze drängen, die Ionen dadurch aus einander treiben und die getrennten Ionen allseitig umgeben; eine Ansicht, die neuerdings von Herrn Bousfield, dessen Arbeit bald zur Sprache kommt, wieder aufgenommen ist. Sodann haben die Herren Livingston R. Morgan und C. W. Kanolt[2]) bei der Elektrolyse von Silbernitrat in einer Mischung von Pyridin und Wasser einen Pyridinverlust an der Anode und einen entsprechenden Pyridinüberschuss an der Kathode bemerkt und daraus geschlossen, dass die Silberionen aus dem Lösungsmittel Pyridin zur Kathode geführt haben, indem sie sich mit einer Hülle von Pyridin (vielleicht auch von Wasser) umgaben. Aehnlich fanden sie, dass in einer Lösung von Kupfernitrat in einer Mischung von Wasser und Alkohol die Wassermenge an der Anode abnahm und an der Kathode zunahm, woraus eine Mitführung von Wasser durch die Kupferionen folgt. Selbstverständlich braucht die Mitführung nicht auf die Kationen beschränkt zu sein, denn die Beobachtungen erstrecken sich nur auf Zunahme und Abnahme, und diese können auch erfolgen, wenn auch die Anionen Pyridin- bezw. Wasserhüllen besessen haben. Die Beobachtungen würden dann erweisen, dass diese Hüllen für Kation und Anion verschieden waren. Diese Ueberlegung lehrt zugleich, dass selbst, wenn gar keine Zunahme bezw. Abnahme von Lösungsmittel an den Elektroden bemerkt worden wäre, daraus nicht auf ein Nichtvorhandensein von solchen Hüllen geschlossen werden könnte; die Hüllen wären nur an Kation und Anion gleich.

Indessen verwickeln sich die Verhältnisse, wenn etwa die neueren Ansichten begründet sein sollten, wonach die Lösungsmittel nicht die einfache Constitution haben, die ihnen quantitativ chemisch zukommt. Besteht Wasser (ausser aus Ionen) aus drei Molekelnarten, Hydrol (H_2O), Dihydrol (H_4O_2) und Trihydrol (H_6O_3), so können diese an den Hüllen und bei verschiedenen Ionen in verschiedener Weise betheiligt sein. Dann treten in den Hüllen nicht bloss quantitative, sondern auch qualitative Unterschiede auf, die auch noch von der Temperatur abhängen werden. Der Werth der Kohlrausch'schen Hypothese schränkt sich so etwas ein.

Herr W. R. Bousfield[3]), der wohl zuerst versucht hat, diese Kohlrausch'sche Hypothese von der Hydratisirung der Ionen weiter zu entwickeln und durch quantitative Ergebnisse zu stützen, nimmt

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 403 (1890). — [2]) Ibid. 48, 365 (1904). — [3]) Ibid. 53, 257 (1905).

an, dass diese Hydratisirung von Temperatur und Concentration (bezw. Verdünnung) abhängt. Demnach sei zunächst, wenn die Fluidität mit f bezeichnet wird, wie auch in den hier entwickelten Formeln angenommen ist,

25) $$\frac{l}{l_{18}} = \frac{r_{18}}{r}\,\frac{f}{f_{18}},$$

wo l eine der Beweglichkeiten bedeutet. Bei starker Verdünnung ist f die Fluidität des Lösungsmittels. Für Wasser setzt der genannte Autor

$$\frac{f}{f_{18}} = 1 + 0{,}0251\,(\tau - 18) + 0{,}000115\,(\tau - 18)^2.$$

Indem er für $\frac{l}{l_{18}}$ von Kohlrausch'schen Formeln Gebrauch gemacht, und $\frac{r}{r_{18}}$ für verschiedene Temperaturen (-2^0, $+18^0$, $+38^0$) berechnet, findet er, dass dieses Verhältniss mit wachsender Temperatur bei den meisten Ionen steigt, so bei H, HO, NO_3, J, ClO_3, Cl, Rb, K, NH_4, $^1/_2 SO_4$, Ag, $^1/_2$ Sr, F, JO_3, $C_2H_3O_2$, $^1/_2$ Ba, $^1/_2$ Pb, Na, bei anderen fällt, wie bei $^1/_2 CO_3$, Li, $^1/_2$ Zn, $^1/_2$ Mg, in einem Falle, bei $^1/_2$ Cu, erst steigt und dann fällt. Im Uebrigen ist die Grösse der Ionen sehr verschieden, für Lithium ist r fast zehnmal, die Kugel selbst also fast tausendmal so gross wie für Wasserstoff. Die r stehen ja bei gleicher Temperatur im Verhältniss der Beweglichkeiten.

Was die Abhängigkeit von der Concentration anbetrifft, so wird

26) $$\frac{r^{\cdot}_{\infty}}{r^{\cdot}} = 1 + B^{\cdot} h^{-2/3}, \qquad \frac{r'_{\infty}}{r'} = 1 + B' h^{-2/3}$$

angesetzt, woselbst h die Hydratisirung, „d. h. das Verhältniss der Anzahl vorhandener Aequivalente Wasser zur Anzahl der Aequivalente an gelöstem Stoff", bedeuten soll, nämlich

27) $$h = \frac{100 - P}{P}\,\frac{m}{m_L}.$$

m_L ist das Moleculargewicht des Lösungsmittels, m das des Elektrolyts, P der Procentgehalt an gelöstem Elektrolyt.

Da man hat [Gleichung 4), S. 650]

28) $$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}\,\frac{L^{\cdot}_{\infty} + L'_{\infty}}{L^{\cdot} + L'}$$

und für hinlänglich verdünnte Lösungen [indem $s^{\cdot} = s'$ angesetzt wird, Gleichung 8), S. 614] sein soll

29) $$\frac{l^{\cdot}}{l^{\cdot}_{\infty}} = \frac{r^{\cdot}_{\infty}}{r^{\cdot}}\,\frac{f^{\cdot}}{f^{\cdot}_{\infty}}, \quad \frac{l'}{l'_{\infty}} = \frac{r'_{\infty}}{r'}\,\frac{f'}{f'_{\infty}},$$

so bekommt man

$$30) \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \frac{L_\infty^{\cdot} + L_\infty'}{\frac{f^{\cdot}}{f_\infty^{\cdot}} L_\infty^{\cdot} + \frac{f'}{f_\infty'} L_\infty' + \left(\frac{f^{\cdot}}{f_\infty^{\cdot}} B^{\cdot} L_\infty^{\cdot} + \frac{f'}{f_\infty'} B' L_\infty'\right) h^{-2/3}}.$$

Für unendliche Verdünnung ist bei vielen Elektrolyten $\alpha = 1$, somit

$$31) \quad \frac{B^{\cdot}}{B'} = -\frac{L_\infty'}{L_\infty^{\cdot}}.$$

Nun sind die Grössen rechts vom Gleichheitszeichen positiv zu nehmen, also müssen $B^{\cdot}$ und B' entgegengesetzte Zeichen haben. Dieses scheint mir mit einer Angabe des Herrn Bousfield, wonach für Chlorkalium $B^{\cdot} = B'$ sein soll (gleich $+ 3^1/_3$), nicht vereinbar. Da ferner der Genannte $f^{\cdot} = f'$ ansetzt und $B^{\cdot}$ und B' beide als von der Concentration unabhängig ansieht, folgt die Beziehung

$$32) \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \frac{f_\infty}{f},$$

und man hat

$$33) \quad \lambda = \frac{f}{f_\infty} \alpha \lambda_\infty,$$

d. h.

$$34) \quad L^{\cdot} + L' = \frac{f}{f_\infty} (L_\infty^{\cdot} + L_\infty').$$

Auf diese Verhältnisse komme ich zurück. Hier aber ist hervorzuheben, dass für verdünnte Lösungen die Theorie zum Theil ihre Bedeutung verliert, denn die Annahmen über die Ionengrösse und ihre Variationen mit der Concentration kommen in der Formel für die Leitfähigkeit gar nicht zum Ausdruck. Gleichwohl ist die Theorie von Werth, wenn man bei ihren allgemeineren Formeln stehen bleibt, und, wie es auch von ihrem Urheber geschieht, setzt statt der Formeln unter 26) die

$$\frac{r_\infty^{\cdot}}{r^{\cdot}} = 1 + F^{\cdot}(h), \quad \frac{r_\infty'}{r'} = 1 + F'(h)$$

wobei die Functionen $F^{\cdot}$ und F' mit der Concentration variiren können.

Die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Beschaffenheit der Ionen wird bei denjenigen Ionen, die sich der Kohlrausch'schen Hypothese entsprechend mit einer Lösungsmittelhülle bewegen, weniger in den Vordergrund treten, als bei denen, die keine Hydratisirung erfahren. Ganz fehlen kann sie in keinem Falle, denn selbst wenn bei den umhüllten Ionen die Hüllen so bedeutend sein sollten, wie die Rechnungen des Herrn Bousfield für solche in Wasser ergeben, verschwinden die Ionen selbst in ihnen keineswegs. Voraussagen lässt sich jedoch nichts, da wir die Gesetze der Molecularanziehungen nicht kennen, auf die es ankommt. In Betracht zu ziehen ist auch die Abhängigkeit vom Elektrolyt, wenigstens bei nicht vollständiger Ionisation.

Ist die Zerlegung vollständig erfolgt, so kommt bei hydratisirten Ionen freilich nur die Reibung gegen das Lösungmittel in Frage, und zwar als innere Reibung dieses Lösungsmittels. Die Formeln (S. 614) lehren, dass dann die Beweglichkeiten umgekehrt proportional der Dichte des Lösungsmittels sind. Das trifft beispielsweise zu für Wasser und flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel. Aber allgemeines lässt sich auch hier nicht aussagen, da ja auch die Beschaffenheit des Lösungsmittels und der Ionen mit entscheidet. In der That sind auch die Beweglichkeiten in anderen Lösungsmitteln als Wasser bald kleiner, bald grösser als die in Wasser (S. 627).

In Folge all dieser Umstände kann sich das Verhältniss der Beweglichkeiten zu den Moleculargewichten geradezu umkehren. So haben wir:

	$L^{\cdot}$	$F^{\prime}$	$Na^{\cdot}$	$Mg^{\cdot}$	$Cl^{\prime}$	$K^{\cdot}$	$Ca^{\cdot}$	$Cu^{\cdot}$	$Zn^{\cdot}$	$Br^{\prime}$
m . .	7,03	19	23,05	24,36	35,45	39,15	40	63,6	65,4	79,96
l_∞ . .	33,44	46,64	43,55	46,1	65,44	64,47	52,1	47,2	45,6	67,63

	$Rb^{\cdot}$	$Sr^{\cdot}$	$Ag^{\cdot}$	$Cd^{\cdot}$	$J^{\prime}$	$Cs^{\cdot}$	$Ba^{\cdot}$	$Tl^{\cdot}$	$Pb^{\cdot}$
m . .	85,4	87,6	107,93	112	126,85	133	137,4	204,1	206,9
l_∞ . .	67,6	51,9	54,03	47,4	66,40	68,2	55,9	66,0	61,5

Hiernach sind die Beweglichkeiten der elementaren Ionen eher eine periodische Function der Moleculargewichte, worin sich die Abhängigkeit von ihrer Beschaffenheit ausdrücken wird, die ja ebenfalls periodisch durch diese Moleculargewichte bestimmt ist.

Für die zusammengesetzten Ionen ergiebt sich

	$NH_4^{\prime}$	$NO_3^{\prime}$	$ClO_3^{\prime}$	$BrO_3^{\prime}$	$JO_3^{\prime}$	$CO_3^{\prime}$	$SCN^{\prime}$	$SO_4^{\prime}$	$ClO_4^{\prime}$	$JO_4^{\prime}$
m . .	18	60	83	128	175	88	96	96	99	191
l_∞ . .	64	62	55	46	34	70	57	69	65	48

	$CrO_4^{\prime}$	$MnO_4^{\prime}$	$C_2O_4^{\prime}$	$CHO_2^{\prime}$	$C_2H_3O_2^{\prime}$	$C_3H_5O_2^{\prime}$	$C_4H_7O_2^{\prime}$	$C_5H_9O_2^{\prime}$	$C_6H_{11}O_2^{\prime}$
m . .	119	119	124	73	115	157	199	241	283
l_∞ . .	64	53	64	47	35	31	28	26	24

Ich habe hier nicht nach der Grösse der Moleculargewichte allein geordnet, sondern auch nach Gruppen, die mir zusammenzugehören schienen. In mehreren Gruppen entspricht der Gang der Beweglichkeit dem zu Erwartenden; die Beweglichkeit fällt mit steigendem Moleculargewicht.

Von besonderem Interesse ist die Gruppe der sechs letztaufgeführten organischen Anionen, gerade bei ihnen fällt die Beweglichkeit stetig mit wachsendem Moleculargewicht, nämlich mit wachsendem CH_2-Gehalt. Die Differenzen für ein CH_2 betragen:

12, 4, 3, 2, 2,

nehmen also rasch ab mit steigendem Gehalt an CH_2. Das steht in Verbindung mit den Ausführungen auf S. 601 ff.

Den gleichen Einfluss übt die Hinzufügung eines CH_2 auch in anderen organischen Anionenreihen wässeriger Lösungen hoher Verdünnung aus. So ist nach Herrn Bredig[1]) bei der Temperatur 25° C. und in Quecksilbereinheiten ausgedrückt bei Aminchlorhydriden vom Typus $A'Cl'$:

A'	NH_4'	NCH_6'	NC_2H_8'	NC_3H_{10}'	NC_4H_{12}'	NC_5H_{14}'
l_∞	70,4	57,6	46,8	40,1	36,4	33,9

Die Differenzen

12,8 10,8 6,7 3,7 2,5

nehmen auch hier ab mit steigendem Gehalt an CH_2. Weitere Beispiele des Genannten betreffen zweiwerthige Anionen und Kationen, so bei Natriumsalzen vom Typus $^1/_2 B''Na_2''$ für Anionen:

B''	C_2O_4''	$C_3H_2O_4''$	$C_4H_4O_4''$	$C_5H_6O_4''$	$C_6H_8O_4''$	$C_7H_{10}O_4''$	$C_8H_{12}O_4''$	$C_{10}H_{16}O_4''$
l_∞	71,1	62,2	56,2	52,9	49,6	48,0	46,0	42,8

mit den Differenzen

$$8{,}9,\quad 6{,}0,\quad 3{,}3,\quad 3{,}3\quad 1{,}6,\quad 2{,}0,\quad \frac{3{,}2}{2} = 1{,}6,$$

und bei Dichlorhydridaminbasen vom Typus $^1/_2 B'' Cl_2''$:

B''	$C_2H_{10}N_2''$	$C_3H_{12}N_2''$	$C_4H_{14}N_2''$	$C_5H_{16}N_2''$
l_∞	75,9	70,6	65,4	61,3

mit den Differenzen

5,3, 5,2, 4,1.

In allen diesen Fällen spricht sich das gleiche Verhältniss zum Moleculargewicht aus, und zwar der Theorie folgend.

Einen ähnlichen Einfluss wie die Gruppe CH_2 auf die Beweglichkeit hat auch das Chlor, auch wenn keine Vergrösserung der Zahl der Atome eintritt. So ist:

	$C_2H_3O_2'$	$C_2ClH_2O_2'$	$C_2Cl_2HO_2'$	$C_2Cl_3O_2'$
l_∞	35	31,9	29,8	27,1

Hier zeigt sich der Einfluss des steigenden Moleculargewichtes unmittelbar. Gleichen Einfluss hat die Ersetzung des H durch Brom und Jod.

Dagegen ist es auffallend, wenn der Austritt des Wasserstoffs Ionen beweglicher macht, wie das bei der Acrylsäure im Verhältniss

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 13, 282 (1894).

zur Propionsäure, der Crotonsäure im Verhältniss zur Buttersäure stattfindet. Doch kommt auch das Umgekehrte vor, dass die Addition eines H die Beweglichkeit vermehrt, namentlich, wenn es sich um Kationen handelt.

Herr Bredig, dem auf diesem Gebiete die umfassendste Zusammenstellung aus Herrn Ostwald's und eigenen Untersuchungen zu verdanken ist, gelangt allgemeiner zu folgenden Ergebnissen:

1. Die Wanderungsgeschwindigkeit elementarer Ionen ist eine deutliche periodische Function des Moleculargewichts und steigt in jeder Reihe verwandter Elemente mit demselben.

Letzteres kann mit der Theorie nur dann nicht in Widerspruch stehen, wenn jene Geschwindigkeit auch von der Beschaffenheit der Ionen abhängt und der Einfluss dieser Beschaffenheit den des Moleculargewichts übertrifft, sonst müsste das Umgekehrte stattfinden.

2. Zusammengesetztere Ionen wandern in der Regel langsamer als einfachere.

Auf diese Regel hat Herr Ostwald[1]) besonders hingewiesen, doch besitzt sie an den beiden Enden — bei geringerer Atomzahl und bei sehr hoher Atomzahl — viele Ausnahmen. Auch sonst kommt es auf die Beschaffenheit (die Constitution) der Ionen an.

3. Isomere organische Anionen wandern fast gleich schnell. Isomere Kationen, wenn sie von gleichem Substitutionsgrade sind, bezw. von gleicher Symmetrie zum Stickstoff.

Ich führe einige Beispiele für diese letztere Regel an, wiederum für wässerige Lösungen bei 25° C. in Hg-Einheiten. Erstens für einwerthige Kationen der Aminchlorhydride:

$NC_3H_{12}^{\cdot}$	l'_∞	$NC_4H_{12}^{\cdot}$	l'_∞
Erstes Chlorhydrid . . .	40,1	Erstes Chlorhydrid . . .	36,3
Zweites „ . . .	40,0	Zweites „ . . .	36,2
		Drittes „ . . .	36,6

$NC_7H_{10}^{\cdot}$	l'_∞	$NC_{12}H_{16}^{\cdot}$	l'_∞
Erstes Chlorhydrid . . .	32,5	Erstes Chlorhydrid . . .	30,6
Zweites „ . . .	32,8	Zweites „ . . .	30,4
Drittes „ . . .	33,0		
Viertes „ . . .	34,2		

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 97 (1887), woselbst auch Belege.

Zweitens für einwerthige Anionen organischer Dinatriumsalze:

$C_4H_7O_5'$	l'_∞	$C_5H_7O_5'$	l'_∞	$C_5H_7O_5'$	l'_∞
Erstes Salz . . .	30,7	Erstes Salz . . .	29,9	Erstes Salz . . .	27,3
Zweites „ . . .	30,9	Zweites „ . . .	30,0	Zweites „ . . .	27,1
		Drittes „ . . .	29,6		
		Viertes „ . . .	29,8		

$C_6H_7O_5'$	l'_∞	$C_4H_5O_5'$	l'_∞	$C_4H_4ClO_5'$	l'_∞
Erstes Salz . . .	28,6	Erstes Salz . . .	32,0	Erstes Salz . . .	31,9
Zweites „ . . .	28,0	Zweites „ . . .	32,2	Zweites „ . . .	31,7
Drittes „ . . .	28,3			Drittes „ . . .	31,9

Drittens für zweiwerthige Anionen der Natriumsalze der Säuren:

	l'_∞		l'_∞		l'_∞
Fumarsäure . . .	58,9	Itaconsäure . . .	55,3	Glutarsäure . . .	52,5
Maleïnsäure . . .	59,6	Mesaconsäure . . .	55,0	Aethylmalonsäure .	53,5
		Citraconsäure . . .	55,5	Pyroweinsäure . .	52,7

Viertens für dreiwerthige Anionen von organischen Trinatriumsalzen der Säuren:

	l'_∞
Pyridintricarbonsäure (1 : 2 : 3)	70,4
„ (1 : 2 : 4)	69,7

Die Regel zeigt sich hinreichend bestätigt. Eine weitere Regel lautet:

4. In analogen Reihen von Anionen und Kationen gleicher Valenz wird die Wanderungsgeschwindigkeit verlangsamt durch

Addition von Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Chlor, Brom (Jod?).

Ersatz des Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Jod, die Methyl-, Amido- und Nitrogruppe.

Ersatz des Stickstoffs durch Phosphor, Arsen, Antimon.

Ersatz des Schwefels durch Selen, Tellur.

Ersatz des Ammoniaks durch Wasser und des $(CN)_6$ durch $(C_2O_4)_3$.

Uebergang der Amine in Carbonsäuren, in Alkylschwefelsäuren und in Sulfonsäuren, und der beiden letztgenannten Säuren in Carbonsäuren.

Uebergang einer Carbonsäure in ein Cyanamid.

Uebergang einer Dicarbonsäure in eine Monocarbonsäure.
Uebergang eines Monoamins in ein Diamin.

5. Substituirt man ein Element der Reihe nach durch analoge andere Elemente, so haben die Geschwindigkeiten der analogen Ionen die umgekehrte Reihenfolge wie die zugehörigen Moleculargewichte. Eine Ausnahme machen Sauerstoff und Schwefel gegen einander vertauscht.

Man sieht hieraus, dass in den Beweglichkeiten vieles additiv sich geltend macht, das meiste aber doch von der Constitution der Ionen abhängt und dass die Theorie wenigstens in einigem sich bestätigen lässt.

Zum Schlusse dieses Abschnittes noch einige Worte über die Abhängigkeit der Ionenbeweglichkeit von der Temperatur. Das meiste hierüber ist schon gesagt. Hier ist nur weniges noch nachzutragen.

Herr F. Kohlrausch hat bemerkt, dass für einwerthige und einatomige Ionen mit Ausnahme von $H^{\cdot}$ (und HO) der relative Temperaturcoëfficient bei 18° C. der Beweglichkeit in Wasser bei starker Verdünnung sich als quadratische Function der Beweglichkeit selbst darstellen lässt. Er findet

$$\left(\frac{1}{l}\frac{dl}{dt}\right)_{18^0\,\mathrm{C.}} = 0{,}035\,36 - 0{,}000\,329\,l + 0{,}000\,001\,8\,l^2$$

für die genannten Ionen. Die Abweichung zwischen den in der Tabelle auf S. 637 ff. mitgetheilten Zahlen, von den nach dieser Formel zu berechnenden, ist sehr geringfügig. Für die mehrwerthigen und mehratomigen Ionen besteht eine solche Beziehung nicht. Mit wachsender Beweglichkeit würde der Einfluss der Temperatur abnehmen. Das Minimum des relativen Temperaturcoëfficienten würde eintreten bei $l = 92$ etwa. Aber von den Ionen, für die die genannte Beziehung gelten soll, besitzt keines eine so hohe Beweglichkeit in Wasser, so dass nicht entschieden werden kann, ob bei noch grösseren Beweglichkeiten eine Zunahme des Temperatureinflusses erfolgt. Eine Beweglichkeit, für die der Temperatureinfluss Null würde, besteht nicht.

Herr Schaller[1]) giebt folgende Tabelle aus den bis zu Temperaturen von fast 100° C. ermittelten Leitfähigkeiten über die Abhängigkeit einiger Ionenbeweglichkeiten l von der Temperatur. Die Berechnung beruht auf der Annahme, dass $K^{\cdot}$ und Cl' sich stets gleich schnell bewegen und dass das Kohlrausch'sche Beweglichkeitsgesetz unter allen Umständen gilt. Die Zahlen beziehen sich auf $10^{-3}\varphi = 1024$ und auf wässerige Lösungen:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 511 (1898).

t^0 C.	$K^{\cdot}$ u. Cl'	$H^{\cdot}$	HO'	$Na^{\cdot}$	NO_3'
25	69,7	323,1	169,7	47,1	64,9
40	91,3	384,6	210,2	63,3	83,7
50	105,7	423,8	236,7	74,6	97,2
60	121,1	457,8	263,5	86,2	111,0
70	136,5	489,6	289,1	98,3	124,1
80	152,2	517,8	314,7	110,3	137,4
90	167,7	544,3	339,2	123,5	149,8
99	181,4	569,4	361,1	135,8	161,5

Die Zahlen sind immerhin geeignet, wenigstens eine Vorstellung von dem Ansteigen der Beweglichkeit mit wachsender Temperatur zu gewähren, wenn sie auch im Einzelnen nicht ganz zutreffen sollten.

Mehr lässt sich im Uebrigen über die Abhängigkeit von der Temperatur nicht sagen; die theoretischen Formeln, insbesondere die S. 611 abgeleiteten zu prüfen, fehlt die experimentelle Unterlage, denn naturgemäss ist über die Beweglichkeiten weit weniger bekannt als über die Leitfähigkeiten. Und so kann man einstweilen nichts weiter annehmen, als dass die Beweglichkeiten l in gleicher Weise Functionen der Temperatur sind wie die Leitfähigkeiten. Anders würde es sich mit den Beweglichkeiten $L = \frac{l}{\alpha}$ verhalten, da diese von der Dissociation frei sind. Diese müssten sich mit der Temperatur ebenso ändern wie der Widerstand, den eine sehr kleine Kugel bei der Bewegung in der Lösung erfahren würde, reciprok genommen, wobei Reibung gegen die Lösung und Grösse der Kugel sich auch noch ändern könnten. Liesse man das letztere ausser Betracht, so ginge die Aenderung dieser Beweglichkeit reciprok derjenigen der Reibung gegen die Lösung. Diese ist in keinem einzigen Falle bekannt, denn die innere Reibung der Lösung selbst wird nicht mit der Reibung der Ionen gegen die Lösung übereinstimmen, selbst dann nicht, wenn diese Ionen mit einer Hülle vom Lösungsmittel umgeben sich bewegen sollten. Nur weil alle Erfahrungen über die eigentliche Reibung der Ionen gegen die Lösung und gegen einander fehlen, ist früher die innere Reibung der Lösung selbst zur Vergleichung mit der Leitfähigkeit herangezogen worden. Und weiteres Material zur ferneren Vertiefung der Untersuchung liegt auch nicht vor.

Zuletzt noch einige Worte über die absolute Geschwindigkeit der Ionen und deren Kraftwirkungen. Wir haben nach den Gleichungen 9) für binäre Elektrolyte

35) $$L^{\cdot} = \frac{l^{\cdot}}{\alpha}, \quad L' = \frac{l'}{\alpha},$$

also nach den Gleichungen unter 11) auf S. 576 für die absolute Geschwindigkeit, wenn die Spannungsdifferenz für die Längeneinheit eine Einheit beträgt:

$$v^{\cdot} = \frac{l^{\cdot}}{\varepsilon e}, \quad v' = \frac{l'}{\varepsilon e}.$$

Nach früheren Festsetzungen nehmen wir immer $\varepsilon = 1$. Die Grösse e bestimmt sich aus derjenigen Menge eines einwerthigen Ion, die von dem Strome 1 Ampère, der eine Secunde durch fliesst, abgeschieden wird, das elektrochemische Aequivalent. Am sichersten ist diese Menge für das einwerthige Silber ermittelt. Herr G. van Dijk[1]) giebt folgende Zusammenstellung:

Beobachter	Elektrochemisches Aequivalent g
Mascart	0,001 115 5
Fr. u. W. Kohlrausch	0,001 118 2
Rayleigh u. Mrs. Sedgwick . . .	0,001 117 6
Pellat und Potier	0,001 119 1
Kahle	0,001 118 1
Patterson und Guthe	0,001 118 0
Pellat und Leduc	0,001 118 9
G. van Dijk und Kunst	0,001 118 0

Im Mittel findet sich aus allen diesen Ergebnissen 0,001 117 92, fast genau die von Herrn F. Kohlrausch als endgültig angenommene Zahl 0,001 118 g. Da Silber das Moleculargewicht 107,92 besitzt, so scheidet hiernach der genannte Strom $\frac{0{,}001\,118}{107{,}92} = 0{,}000\,010\,36$ Grammäquivalente Silber ab, also führt jedes Grammäquivalent Silber $\frac{1}{0{,}000\,010\,36} = 96525$ Coulombs oder 9652,5 absolute elektromagnetische Elektricitätseinheiten mit sich. Gewöhnlich wird hierfür die Zahl 9654 angenommen, die wir beibehalten wollen. Dann wäre das elektrochemische Aequivalent des Silbers 0,001 117 88, also praktisch gleich dem Kohlrausch'schen Werthe. In den praktischen elektromagnetischen Einheiten für Leitfähigkeit haben wir so

36) $$v^{\cdot} = \frac{l^{\cdot}}{96\,540\,\alpha}, \quad v' = \frac{l'}{96\,540\,\alpha}.$$

Für unendliche Verdünnung setzt man $\alpha = 1$, somit

37) $$v^{\cdot}_{\infty} = \frac{l^{\cdot}_{\infty}}{96\,540}, \quad v'_{\infty} = \frac{l'_{\infty}}{96\,540}.$$

[1]) Drude's Ann. f. Phys. 19, 249 (1906).

Nehmen wir als Beispiel die Ionen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$ und Cl', so ist bei 18° in wässerigen Lösungen nach der Tabelle auf S. 630 in Centimeter pro Secunde

$$(v_\infty^{\cdot})_K = \frac{64{,}67}{96\,540} = 0{,}000\,669\,9, \quad (v_\infty^{\cdot})_{Na} = \frac{43{,}55}{96\,540} = 0{,}000\,451\,0,$$

$$(v_\infty')_{Cl} = \frac{65{,}44}{96\,540} = 0{,}000\,677\,8.$$

Die Ionen bewegen sich also ausserordentlich langsam. Selbst für das sich am raschesten bewegende Wasserstoffion in Wasser erhält man nur

$$(v_\infty^{\cdot})_H = \frac{318}{96\,540} = 0{,}003\,294 \text{ cm/sec.}$$

In concentrirteren Lösungen nehmen, von besonderen Ausnahmen abgesehen, die Beweglichkeiten l ab. Da aber zugleich auch die α abnehmen, brauchen die absoluten Geschwindigkeiten der Ionen nicht mit wachsender Concentration zu fallen, sie könnten sogar steigen. Die Geschwindigkeit u eines Ion bei einer Kraftwirkung R auf eine Elektricitätseinheit ist

38) $$u = Rv.$$

Soll $u = 1$ sein, so haben wir für jede Elektricitätseinheit

39) $$R = \frac{1}{v}.$$

Herr F. Kohlrausch berechnet hieraus diejenige Kraft, welche erforderlich wäre, um einem Ion die Geschwindigkeit 1 cm/sec zu ertheilen. Sie betrüge hiernach z. B. als bewegende Kraft auf 1 Grammäquivalent Natrium 96 540 × 2217 Volt pro 1 cm, oder 9654 × 2217 × 10^8 absolute Krafteinheiten.

Da der Druck von 1 g auf die Unterlage 981 solche Krafteinheiten ausmacht, so wäre die zum Bewegen eines Grammäquivalents $Na^{\cdot}$ mit der Geschwindigkeit von 1 cm in der Secunde erforderliche Kraft dem Drucke von 21 820 × 10^8 g oder 21 820 × 10^5 kg und für 1 g des Ion (das Moleculargewicht des Natriums mit 23 angenommen) 1192 × 10^8 g oder 1192 × 10^5 kg. „Die Kräfte sind also ungeheuer gross; sie erscheinen aber von gleicher Ordnung wie die gewöhnlichen Reibungskräfte, wenn man diese Kräfte unter Zugrundelegung der aus anderen Erscheinungen vermutheten Grösse der Molecüle berechnet," bemerkt hierzu der genannte Forscher. In der That entsprechen sie, auf 1 g Na bezogen, dem Druck von etwa 100 Millionen Atmosphären auf 1 qcm. Für 1 g Wasserstoff käme etwa $^1/_3$ dieses Betrages.

Die Abstossungskraft zweier Grammäquivalente gleicher einwerthiger Ionen in der Entfernung 1 cm betrüge, weil 1 Coulomb entspricht 3 × 10^9 elektrostatischen Elektricitätseinheiten, $(96\,540)^2$ × 9 × 10^{13} absoluten Krafteinheiten und in der Entfernung 1 km

immer noch $(96540)^2 9 \times 10^3$. Auf 1 g Natrium umgerechnet, würde letztere dem Drucke von 808×10^7 kg auf jedes der beiden Gramme Natrium entsprechen. Gleich dem Drucke von 1 kg würde diese Kraft erst werden in einem Abstande der beiden Gramme Natrium von etwa 100000 km. Also auch diese Kräfte sind ungeheuer gross. Auf wirkliche Molekeln berechnet sind sie selbstverständlich sehr gering, betragen für Natrium in 1 cm Abstand vielleicht 10^{-10} absolute Krafteinheiten, was freilich im Verhältniss zur Massenattraction unter gleichen Umständen immer noch kolossal ist.

99. Leitfähigkeit und Dissociation.

Für die Aequivalentleitfähigkeit eines binären Elektrolyts war, bezogen auf die Elektrovalenz 1, die Formel abgeleitet (S. 614)

1) $$\lambda = \alpha(L + L').$$

α bedeutet den Grad der Dissociation, Ionisation bei der betreffenden Verdünnung.

Die Formel könnte auch als solche zur Bestimmung dieser Dissociation angesehen werden, und es wäre

2) $$\alpha = \frac{\lambda}{L + L'}.$$

Indessen giebt es keine Methode, die L, die elektrischen Bewegungsmomente, unabhängig gerade von der Kenntniss der Dissociation, zu ermitteln. Man vermag also aus der Formel für die Leitfähigkeit nicht unmittelbar diese Dissociation selbst zu berechnen.

Wir gehen von einer bestimmten Verdünnung, etwa einer unendlich hohen aus, und erhalten

3) $$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{\alpha}{\alpha_\infty} \frac{L + L'}{L_\infty + L'_\infty},$$

und daraus würde sich für das Verhältniss der Dissociation bei bestimmter Verdünnung zu derjenigen bei unendlich hoher ergeben

4) $$\frac{\alpha}{\alpha_\infty} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \frac{L_\infty + L'_\infty}{L + L'}.$$

a) Das Arrhenius'sche Gesetz.

Ich werde später nachweisen, dass wir einstweilen überhaupt keine einzige einwandfreie Methode besitzen, Dissociationsgrade zu bestimmen, dass vielleicht nicht in einem einzigen Falle die Dissociation wirklich bekannt ist. Wir können gegenwärtig immer nur allenfalls Differenzen von Dissociationen ermitteln. Indessen bleibt nichts übrig, als die Dinge zu nehmen, wie sie sind, mit den nöthigen Vorbehalten, und das weitere der Zukunft zu überlassen.

Man kann gute Gründe dafür angeben, dass alle Elektrolyte, wenn die Lösungen, in denen sie sich befinden, nur hinlänglich verdünnt sind, schliesslich ganz und gar in Ionen zerlegt werden. Will man das nicht für alle Elektrolyte zugestehen, so wird es wenigstens für die starken Elektrolyte gelten, bei denen die Leitfähigkeit schon in endlichen Verdünnungen fast constanten Werth erhält. Für solche also hätten wir

5) $$\alpha_\infty = 1,$$

eine Beziehung, von der im Voraufgehenden oft Gebrauch gemacht ist.

Herr Arrhenius[1]) nahm in seiner grundlegenden ersten Arbeit über die Leitfähigkeit der Elektrolyte noch weiter an, dass man für nicht zu hohe Concentrationen auch noch setzen darf

6) $$L' + L' = L'_\infty + L'_\infty.$$

So erhielt er seine berühmte, als das Arrhenius'sche Gesetz bekannt gewordene Formel

7) $$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Bleiben wir also bei dieser Arrhenius'schen Formel stehen und beachten, dass (Bd. 3, 1, S. 14) der van't Hoff'sche Factor i mit α durch die Gleichung zusammenhängt

8) $$i = 1 + (k-1)\alpha,$$

woselbst k bedeutet die Zahl Ionen, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt (um Herrn Arrhenius' Beispiele zu benutzen: „für KCl ist $k = 2$, nämlich $K^{\cdot}$ und Cl', für $BaCl_2$ und K_2SO_4 ist $k = 3$, nämlich $Ba^{\cdot\cdot}$, Cl' und Cl' resp. $K^{\cdot}$, $K^{\cdot}$ und $SO_4^{''}$", so hätten wir auch

9) $$i = 1 + (k-1)\frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

In Bd. 2 dieses Werkes, Abschnitt 80 und 81, sowie in Bd. 3, 1, Abschnitt 86 ist gezeigt, wie man diesen Factor i auch aus Aenderungen des Dampfdruckes bezw. Siedepunktes und aus solchen des Gefrierpunktes des Lösungsmittels des Elektrolyts zu berechnen vermag. Ich werde freilich später nachweisen, dass man bis jetzt die hierfür geltenden Formeln nicht richtig angewendet hat, dass diese Formeln eine ganze andere physikalische Deutung erfordern, als man sie ihnen zuschreibt (S. 725). Gleichwohl schliesse ich mich noch den üblichen Auseinandersetzungen an. Die Formel 8) in Verbindung mit einer der Formeln 3) bis 7) oder, nach den Arrhenius'schen Annahmen, die Formel 9), lehrt i aus dem Verhältniss zweier Leitfähigkeiten zu berechnen. Man bekommt so eine Vergleichung zwischen zwei auf ganz verschiedenen Grundlagen beruhenden Ermittelungen. Eine solche

[1]) Zu vergleichen Zeitschr. f. physik. Chem. 1, 632, Zeile 5 v. u. und folgende, 1887.

Vergleichung hat zuerst Herr Arrhenius selbst ausgeführt und in ihren Ergebnissen in einer umfangreichen Tabelle niedergelegt [1]), und zwar auf Grund der Bestimmung von i aus Gefrierpunktserniedrigungen [Bd. 3, 1, S. 166, Formel 48)] und seiner Formel unter 9). In sehr vielen Fällen zeigte sich eine ausgezeichnete Uebereinstimmung der beiderseitig erhaltenen Zahlenwerthe. In anderen Fällen jedoch waren erhebliche Abweichungen unverkennbar. Die grösste Abweichung mit $2{,}46 - 1{,}75 = + 0{,}71$ für i fand sich bei Kieselfluorwasserstoff (H_2SiF_6), demnächst bei Jodcadmium mit $0{,}94 - 1{,}56 = - 0{,}62$, Cadmiumsulfat mit $0{,}75 - 1{,}35 = - 0{,}60$, Jodsäure mit $1{,}30 - 1{,}73 = - 0{,}43$, Zinksulfat mit $0{,}98 - 1{,}38 = - 0{,}40$ u. s. f. Ueberhaupt betragen die Abweichungen unter 74 Vergleichungen in 24 Fällen zwischen 0,00 und 0,05, in 16 zwischen 0,06 und 0,10, in 15 zwischen 0,11 und 0,20, in 10 zwischen 0,21 und 0,30, in 6 zwischen 0,31 und 0,40. Der Rest vertheilt sich auf die schon erwähnten Fälle. Bei den Basen (13 an Zahl) beträgt die Summe der Abweichungen $+ 0{,}37 - 0{,}52 = - 0{,}15$, im Durchschnitt also $\pm 0{,}07$ und $- 0{,}01$; bei den Säuren (23 an Zahl) $+ 0{,}79 - 1{,}70 = - 0{,}91$, im Durchschnitt also $\pm 0{,}11$ und $- 0{,}04$; bei den Salzen (38 an Zahl) $+ 1{,}59 - 4{,}83 = - 3{,}24$, im Durchschnitt also $\pm 0{,}17$ und $- 0{,}08$. Hiernach ist im Durchschnitt der aus der Leitfähigkeit ermittelte Betrag für i grösser als der aus der Gefrierpunktserniedrigung berechnete, und zwar um etwa 0,07, während absolut die Abweichung etwa 0,13 beträgt. Namentlich die Sulfate der Salze zeigen grössere negative Abweichungen. Im Sinne: i aus Gefrierpunktserniedrigung berechnet weniger i aus Leitfähigkeit ermittelt, erhält man

K_2SO_4	Na_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$	$MgSO_4$	$FeSO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$
$- 0{,}22$	$- 0{,}33$	$- 0{,}17$	$- 0{,}36$	$- 0{,}35$	$- 0{,}38$	$- 0{,}40$	$- 0{,}60$

also insgesammt $- 2{,}81$ für nur 8 Salze, was im Durchschnitt $- 0{,}37$ ergiebt. Selbst für Schwefelsäure und schweflige Säure findet sich die Abweichung negativ mit $- 0{,}13$ bzw. $- 0{,}25$.

Die Nitrate der Salze ergaben durchschnittlich gleichfalls negative Abweichungen. Man hat für sie

KNO_3	$NaNO_3$	NH_4NO_3	$AgNO_3$	$Ba(NO_3)_2$
$- 0{,}14$	$- 0{,}00$	$- 0{,}04$	$- 0{,}26$	$+ 0{,}06$

$Sr(NO_3)_2$	$Ca(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$Cd(NO_3)_2$
$0{,}00$	$- 0{,}21$	$- 0{,}06$	$- 0{,}12$

insgesammt $- 0{,}77$ für 9 Salze, im Durchschnitt $- 0{,}09$.

Demgegenüber zeigen die Chloride wesentlich positive Abweichungen:

HCl	KCl	$NaCl$	$LiCl$	NH_4Cl	$BaCl_2$	$SrCl_2$	$CaCl_2$	$MgCl_2$	$HgCl_2$
$+ 0{,}08$	$- 0{,}04$	$+ 0{,}08$	$+ 0{,}24$	$+ 0{,}04$	$+ 0{,}09$	$+ 0{,}26$	$+ 0{,}20$	$+ 0{,}24$	$+ 0{,}06$

insgesammt $+ 1{,}25$ auf 10 Elektrolyte, im Durchschnitt $+ 0{,}13$.

[1]) l. c., S. 634.

Diese Regelmässigkeiten, zu denen noch andere, minder bedeutende beizubringen nicht schwer ist, können nicht zufällig sein und weisen eben darauf hin, dass die Arrhenius'sche Beziehung unter 9) nach den eigenen Zusammenstellungen des Entdeckers mindestens für ganze Gruppen von Elektrolyten nicht zutrifft [1]).

Die Ergebnisse späterer Untersuchungen halten sich im gleichen Rahmen wie die eben besprochenen, bald sind sie mit der Arrhenius'schen Formel in Einklang, bald zu ihr in Widerstreit.

Die Untersuchungen der Herren van't Hoff und Reicher [2]) bestätigen die obigen Befunde; für Chloride ergaben die Beobachtungen an Gefrierpunktserniedrigungen grössere Werthe für i als die an Leitfähigkeiten, für Sulfate (es ist allerdings nur eines untersucht, $MgSO_4$) kleinere. Nicht ganz damit in Einklang stehen die Untersuchungen von Herrn Harry C. Jones [3]), die ich vollständiger anführe, weil sie sich auf verschiedene Verdünnungen beziehen. i_g sind die Werthe von i aus Gefrierpunktserniedrigungen, i_λ die aus Leitfähigkeiten:

$10^{-3}\varphi$	NaCl		KCl		NH_4Cl		$10^{-3}\varphi$	$BaCl_2$		K_2SO_4		$MgSO_4$	
	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ		i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ
1000	1,98	1,98	2,01	1,98	2,01	1,98	500	2,88	2,84	2,88	2,88	2,60	2,67
100	1,91	1,94	1,91	1,94	1,91	1,94	167	2,81	2,77	2,84	2,80	2,50	2,46
10	1,83	1,84	1,83	1,86	1,84	1,85	100	2,76	2,72	2,77	2,76	2,40	2,35
							33	2,64	2,57	2,67	2,64	2,20	2,11
							20	2,58	2,50	2,64	2,58	2,10	2,01
							10	2,42	2,40	2,54	2,51	1,78	1,90

Für die einfachen Chloride herrscht bis zur Verdünnung $10^{-3}\varphi = 10$ fast vollständige Uebereinstimmung der Werthepaare i_g und i_λ, die geringen Abweichungen kommen gar nicht in Betracht. Für $BaCl_2$ ist $i_g > i_\lambda$ entsprechend dem früher ermittelten. Bei den Sulfaten jedoch findet sich durchschnittlich ebenfalls $i_g > i_\lambda$, während nach dem früheren $i_g < i_\lambda$ sein sollte.

Der gleiche Forscher hat noch weitere entsprechende Bestimmungen ausgeführt, deren Ergebnisse ich hier ebenfalls mittheile:

$10^{-3}\varphi$	HCl		HNO_3		KOH		NaOH		NH_4OH		H_3PO_4	
	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ
500	1,98	2,00	1,98	2,00	1,98	2,00	1,98	1,99	—	—	3,56	3,63
100	1,96	1,99	1,97	1,99	1,94	1,99	1,94	1,99	1,07	1,13	3,06	2,90
20	—	—	—	—	—	—	—	1,90	1,04	1,06	—	—
10	1,89	1,94	1,88	1,94	1,83	1,93	—	—	—	—	—	—

[1]) Zu vergleichen auch Westhofen, Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 481, insbes. 510 ff. (1890). — [2]) Ibid. 3, 198 (1889). — [3]) Ibid. 12, 623 (1889).

$10^{-3}\varphi$	H_2SO_4		K_2CO_3		Na_2CO_3		$10^{-3}\varphi$	$C_2H_4O_2$		$C_4H_6O_4$	
	i_g	i_λ	i_g	i_λ	i_g	i_λ		i_g	i_λ	i_g	i_λ
333	2,72	2,80	2,93	2,84	2,93	2,83	250	1,08	1,06	1,18	1,12
200	2,68	2,71	2,92	2,77	2,92	2,72	50	1,06	1,03	1,16	1,06
20	2,21	2,25	2,55	2,44	2,46	2,30	10	1,02	1,01	1,06	1,03

Auch hier stimmen die Werthepaare vielfach ausgezeichnet überein, in einzelnen Fällen jedoch sind auch erhebliche Abweichungen zwischen den verschieden berechneten i vorhanden. Gegen die von Herrn Arrhenius angegebenen Zahlen findet vielfach sehr bedeutende Abweichung statt, so namentlich bei Phosphorsäure, für welche ich Herrn Arrhenius' Angaben, $i_g = 2{,}32$, $i_\lambda = 1{,}24$, mit den obigen gar nicht zu vereinigen weiss. Freilich ist bei Herrn Arrhenius der Grad der Verdünnung, für den die Zahlen gelten sollen, nicht mitgetheilt, nur dass sie für nicht allzu concentrirte Lösungen gelten, ist gesagt.

Aus den Zahlen des Herrn Jones sieht man übrigens, was ja zu erwarten stand, dass die Abweichungen zwischen i_g und i_λ mit wachsender Concentration zunimmt. Herr Arrhenius hat selbst auf die für die Gültigkeit seiner Gleichungen maassgebenden Bedingungen hingewiesen, welche auch nach ihm für concentrirtere Lösungen nicht erfüllt sein sollen. Es sind die gleichen, die man gegenwärtig als entscheidend ansieht und die im Früheren schon Erwähnung gefunden haben.

Herrn Abegg's Untersuchungen habe ich zum Theil bereits Bd. 2, S. 581 dargelegt. Hier kommen seine weiteren Ermittelungen in Betracht[1]). Für NaCl findet er in Verdünnungen von $10^{-3}\varphi = 400$ bis $10^{-3}\varphi = 10$ das $i_g > i_\lambda$. Für KCl dagegen gilt diese Beziehung nur bei höheren Verdünnungen bis zu etwa $10^{-3}\varphi = 20$; später kehrt sich das Verhältniss um, indem $i_g < i_\lambda$ wird. Bei K_2SO_4 fand sich bis herab zu $10^{-3}\varphi = 170$ das $i_g < i_\lambda$, dann trat bis $10^{-3}\varphi = 75$ fast völlige Gleichheit zwischen i_g und i_λ ein.

Nach Herrn Mejer Wildermann[2]) ist zwischen $10^{-3}\varphi = 120$ und $10^{-3}\varphi = 7$ für H_2SO_4 stets $i_g < i_\lambda$, bei $10^{-3}\varphi = 6$ etwa scheint ein Zeichenwechsel stattzufinden und $i_g > i_\lambda$ zu werden. Bei Chlorkalium war von $10^{-3}\varphi = 100$ bis $10^{-3}\varphi = 14$ das $i_g > i_\lambda$, ebenso bei Trichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure.

Um auch Herrn Jahn's[3]) Bestimmungen benutzen zu können, schicke ich folgende Bemerkung voraus. In Bd. 3, 1 ist als allgemeine Formel für die Gefrierpunktserniedrigung Δ nicht zu concentrirter Lösungen nicht flüchtiger Stoffe abgeleitet:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **20**, 207 (1896). — [2]) Ibid. **15**, 337 (1894), insbesondere jedoch **19**, 233 (1896). — [3]) Ibid. **50**, 149 (1905).

10) $$\Delta = \frac{\overline{R}}{J} \frac{\vartheta_0^2}{m_0 l_0} c'.$$

ϑ_0 ist die Gefriertemperatur des Lösungsmittels, m_0 dessen Moleculargewicht, l_0 dessen Schmelzwärme, c' bedeutet die Molecularconcentration des gelösten Stoffes (also des nichtdissociirten und aller Ionen), wie letzterer sich in der Lösung gerade befindet. Ist N_0 die Molekelnzahl des Lösungsmittels, N_{12} die des nicht ionisierten Theiles des Elektrolyts, N' die aller Ionen, so hat man

11) $$c' = \frac{N_{12} + N'}{N_0 + N_{12} + N'}.$$

Zugleich wird, wenn (N_{12}) die Molekelnzahl des (noch nicht ionisirten) Elektrolyts bedeutet, die man aufgelöst hat, und k wie bisher die Zahl Ionen, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt,

12) $$N_{12} = (N_{12}) - \frac{N'}{k},$$

somit

13) $$c' = \frac{(N_{12}) + N' - \frac{N'}{k}}{N_0 + (N_{12}) + N' - \frac{N'}{k}} = \frac{k(N_{12}) + N'(k-1)}{k[N_0 + (N_{12})] + N'(k-1)}.$$

Ist N_0 hinlänglich gross gegen (N_{12}) und N' (wegen genauerer Berechnung S. 714), so geht dieses über in

14) $$c' = \frac{(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N'}{N_0}.$$

Jahn bezieht die Molekelnzahlen auf Masseneinheit Lösungsmittel. An sich sollen sie Raumeinheit Lösung betreffen. Bei hohen Verdünnungen kommt dieses jedoch nicht sehr in Betracht. Er nennt N die von 1000 g Wasser gelöste Anzahl von Salzmolekeln. Setzen wir also $N_0 = \frac{1000}{18} = 55{,}56$, so wäre $N = (N_{12})$. Sodann wird mit n_1 „die in derselben Wassermenge aufgelöste Anzahl von Grammionen" bezeichnet. Darunter ist jedoch trotz des Namens „Ionen" nicht die hier N' genannte Anzahl der Ionen selbst verstanden, sondern, für ein binäres Elektrolyt (mit $k = 2$), die Anzahl Molekeln des Elektrolyts, die in Ionen zerfallen sind. Denn es wird für ein binäres Elektrolyt

15) $$N + n_1 = \Delta \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} 10^3$$

gesetzt, während es sonst für den gleichen Fall

16) $$N + \frac{N'}{2} = \Delta \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} 10^3$$

heissen müsste.

Allgemein hat man

17) $$(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N' = \Delta \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} 10^3,$$

und für wässerige Lösungen mit Herrn Jahn's Annahmen für die einzelnen Grössen:

$$J = 422 \times 10^5, \quad \overline{R} = 831{,}46 \times 10^5, \quad l_0 = 79{,}15 \text{ Grammcalorien}, \quad \vartheta = 273.$$

18) $$(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N = 0{,}539\, \Delta.$$

Aus anderen Untersuchungen wird noch

$$l_0 = 79{,}87 \text{ mittlere Calorien}, \quad J = 418{,}6 \times 10^5$$

ermittelt und damit der Factor von Δ zu 0,5395 berechnet. Angenommen ist zuletzt

19) $$(N_{12}) + \frac{k-1}{k} N' = 0{,}5393\, \Delta,$$

für ein binäres Elektrolyt also mit Jahn's Bezeichnungen

20) $$N + n_1 = 0{,}5393\, \Delta.$$

Zu dieser Formel gehört dann die Arrhenius'sche Beziehung (mit $\alpha_\infty = 1$)

21) $$n_1 = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} N.$$

Aus eigenen Versuchen findet nun Jahn:

Lithium-chlorid		Natrium-chlorid		Kalium-chlorid		Cäsium-chlorid		Natrium-bromid		Kalium-bromid	
N	Δ	N	Δ	N	Δ	N	Δ	N	Δ	N	Δ
0,2938	1,0377	0,3010	1,0242	0,3386	1,1311	0,2079	0,6927	0,3053	1,0514	0,3040	1,0[illegible]
0,2544	0,8879	0,2528	0,8615	0,2586	0,8710	0,1566	0,5281	0,2527	0,8701	0,2534	0,85[illegible]
0,2038	0,7093	0,2011	0,6895	0,2008	0,6800	—	—	0,2027	0,7011	0,2028	0,68[illegible]
0,1508	0,5232	0,1505	0,5170	0,1505	0,5140	—	—	0,1539	0,5360	0,1526	0,52[illegible]
0,0973	0,3431	0,1004	0,3485	0,1002	0,3470	0,1041	0,3572	0,1015	0,3564	0,1018	0,34[illegible]
0,0746	0,2648	0,0758	0,2645	0,0758	0,2640	0,0772	0,2677	0,0791	0,2774	0,0764	0,26[illegible]
0,0505	0,1794	0,0504	0,1760	0,0504	0,1765	0,0518	0,1818	0,0538	0,1907	0,0509	0,17[illegible]
0,0377	0,1352	0,0380	0,1350	0,0378	0,1340	0,0354	0,1378	0,0381	0,1358	0,0383	0,1[illegible]
0,0250	0,0909	0,0252	0,0895	0,0253	0,0893	0,0256	0,0914	0,0254	0,0916	0,0254	0,09[illegible]

Sodann werden aus den Untersuchungen von F. Kohlrausch und Steinwehr für die Leitfähigkeit Formeln abgeleitet, nämlich:

Lithiumchlorid . . . . . $\lambda = 100{,}54 - 39{,}13\, N^{1/3}$
Natriumchlorid . . . . . $\lambda = 110{,}48 - 39{,}90\, N^{1/3}$
Kaliumchlorid . . . . . $\lambda = 131{,}55 - 41{,}88\, N^{1/3}$
Cäsiumchlorid . . . . . $\lambda = 135{,}47 - 47{,}26\, N^{1/3}$
Kaliumbromid . . . . . $\lambda = 133{,}19 - 41{,}49\, N^{1/3}$

und $\lambda = \lambda_\infty$ wird angesetzt, wenn $N = 0{,}0001$ ist.

Hiernach ergiebt sich für die unterhalb des Absatzes der obigen Tabelle verzeichneten N:

Lithiumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Natriumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Kaliumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Cäsiumchlorid $10^5 n_1$ aus		Abweichung	Kaliumbromid $10^5 n_1$ aus		Abweichung
Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_x}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$		Δ	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$	
8185	8771	— 586	8530	8760	— 230	8679	8690	— 11	9101	8850	+ 251	8835	8660	+ 175
6392	6818	— 426	6560	6680	— 120	6664	6661	+ 3	6875	6718	+ 157	6735	6590	+ 145
4432	4622	— 190	4460	4460	0	4525	4476	+ 49	4715	4623	+ 93	4570	4486	+ 84
3359	3520	— 161	3410	3480	— 70	3431	3450	— 19	3588	3541	+ 47	3482	3423	+ 59
2272	2399	— 127	2300	2310	— 10	2342	2330	+ 12	2325	2369	— 44	2344	2323	+ 21

Man sieht, dass bei den beiden ersten Chloriden die Dissociation, berechnet aus der Leitfähigkeit, grösser ausfällt als aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelt. Bei den beiden letzten Chloriden findet wesentlich das Umgekehrte statt. Bei Kaliumchlorid ist das Zeichen unentschieden. Indessen nehmen die Abweichungen mit steigender Verdünnung erheblich ab, und das Beispiel des Cäsiumchlorids zeigt, dass sie auch ihr Zeichen wechseln können. Im Uebrigen sind die Abweichungen im Allgemeinen doch recht erheblich und nur bei Kaliumchlorid als unwesentlich zu bezeichnen.

Für Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser erwähne ich vor Allem die Untersuchung des Herrn Walden[1]) in Schwefeldioxyd, wobei die besonderen Bestimmungen sich nicht auf Gefrierpunktserniedrigungen, sondern auf Siedepunktserhöhungen beziehen. In Betracht kommt die Formel 36_3), S. 159 des Bandes 3, 1 dieses Werkes, aus der sich mit solchen Siedepunktserhöhungen für den van't Hoff'schen Factor i ergiebt:

$$i = m_0' \frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{(c_1')} \frac{J}{R} \frac{r}{\vartheta^2}.$$

Nach den Ermittelungen des Genannten ist für Schwefeldioxyd $\vartheta = \vartheta_1 = 263$, $r = 92{,}45$ Calorien. Die aus den beobachteten Siedepunktserhöhungen $\vartheta_1 - \vartheta_2$ hiernach berechneten Werthe von i für verschiedene in SO_2 gelöste Salze sind in folgender Zusammenstellung enthalten:

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 170 (1902).

Elektrolyt	$10^{-3}\varphi$				
	1	2	4	8	16
	i				
KJ	0,42	0,55	0,63	0,74	0,86
KCNS	0,41	0,49	0,60	0,68	0,71
NaJ	—	0,57	—	—	—
NH_4J	0,41	0,53	0,64	0,71	0,82
NH_4CNS	0,29	0,40	—	—	—
RbJ	0,52	0,61	0,73	0,82	0,85
$N(CH_3)H_3Cl$	0,28	0,38	0,49	0,62	0,81
$N(CH_3)_2H_2Cl$	0,87	0,79	0,76	0,82	0,86
$N(CH_3)_3HCl$	1,12	1,00	0,99	0,96	0,96
$N(CH_3)_4Cl$	1,16	1,08	1,05	1,03	1,02
$N(CH_3)_4Br$	1,30	1,10	1,01	0,97	0,95
$N(CH_3)_4J$	1,26	1,20	1,16	1,16	1,23
$N(C_2H_5)H_3Cl$	0,43	0,50	0,62	0,68	0,71
$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	0,70	0,69	0,70	0,76	0,78
$N(C_2H_5)_3HCl$	1,15	1,06	1,06	1,05	1,06
$N(C_2H_5)_4J$	1,61	1,39	1,27	1,17	1,11
$N(C_7H_7)H_3Cl$	0,44	0,51	0,59	0,72	0,80
$S(CH_3)_2J$	0,84	0,97	1,03	1,06	1,08

Herr Walden bemerkt, dass ein Blick auf diese Tabelle schon genüge, um darzuthun, dass die Arrhenius'sche Theorie hier im Allgemeinen keine Anwendung finden könne. Da nämlich bei allen Elektrolyten k positiv sein muss, wenn nicht die ganze Lehre der Ionenleitung werthlos werden soll, so müsste für sie $i \geqq 1$ sein. Die obige Tabelle aber enthält mindestens 12 Salze, bei denen $i < 1$ sich erweist und höchstens sechs Salze, die ein $i > 1$ besitzen. Also wird nicht einmal dem Sinne nach der Theorie entsprochen. Und dieses gilt ganz allgemein von der Theorie der Ionenleitung überhaupt, nicht bloss von der Arrhenius'schen Sonderformel 3) bezw. 9) für das Dissociationsverhältniss. Es müssen also bei den meisten Salzen im genannten Lösungsmittel neben dem Zerfall in Ionen sehr auffallende Polymerisirungen, Verbindungen von Molekeln zu Aggregaten hergehen, wodurch trotz der Vermehrung der Molekelnzahl durch den Zerfall in Ionen gleichwohl insgesammt ein Rückgang dieser Molekelnzahl erfolgt.

Aber selbst bei denjenigen Salzen, für die die Zahlen wenigstens qualitativ genügen, indem $i > 1$ sich ergiebt, zeigt sich quantitativ ein Mangel. Herr Walden führt zwei Beispiele an. Die beiden Jodide $N(CH_3)_4J$ und $N(C_2H_5)_4J$ haben bei $10^{-3}\varphi = 8$ das $i = 1{,}18$ bezw. 1,17. Da für das gleiche $10^{-3}\varphi$ das λ sich zu 83,1 bezw. 90,2 ergab und $k = 2$ ist, müsste, um jene Beträge des i zu erreichen, das λ_∞ gegen 500 bezw. 540 betragen, „welches wenig wahrscheinlich sein

dürfte, wenn wir uns erinnern, dass die elektrische Leitfähigkeit derselben Salze bei $10^{-3}\varphi = 1024$ nur 157,3 und 154,7 ist". Und so verhält es sich übrigens mit den anderen Stoffen auch.

Indessen findet nach Herrn Walden wenigstens ein Parallelismus zwischen den Leitfähigkeiten und den aus Siedepunktserhöhungen ermittelten Werthen des van 't Hoff'schen Factors statt, indem im Durchschnitt dem grösseren λ auch das grössere i entspricht. In der Zusammenstellung für 17 Salze, die Herr Walden für $10^{-3}\varphi = 8$ zwischen i und λ giebt, fallen aber gleichwohl nicht wenige aus der Reihe heraus.

Aus den Versuchen des Herrn Wölfer[1]) über Siedepunktserhöhungen von Lösungen in Aethylalkohol und den (S. 537) schon mitgetheilten des Herrn Völlmer über die Leitfähigkeit solcher Lösungen folgt:

Elektrolyt	Gew.-Proc.	α (Siedepunkt)	α (Leitfähigkeit)
LiCl	0,9	0,35	0,32
$KC_2H_3O_2$	1,07	0,18	0,27
KJ	0,78	0,29	0,49
$AgNO_3$	0,533	0,65	0,38
NaJ	2,14	0,27	0,45
NaJ	0,68	0,51	0,56
$NaC_2H_3O_2$	0,97	0,01	0,24

Auch hier also sind zwischen den beiden Berechnungsweisen grosse Abweichungen vorhanden. Doch besteht wenigstens in zwei Fällen Uebereinstimmung.

Aus seinen Untersuchungen über die Leitfähigkeit der Elektrolyte in Ameisensäure findet Herr Zanninovich-Tessarin[2]) für NaCl:

Concentration	α (Gefrierpunktserniedrigung)	α (Leitfähigkeit)
1,526	0,63	0,49
2,467	0,66	0,57

Weiteres Material beizubringen, hat keinen Zweck; das aufgeführte genügt, den Schluss zu begründen, dass die Arrhenius'sche Dissociationsformel vielfach in Uebereinstimmung ist mit den van 't Hoff'schen Gleichungen für Gefrierpunktserniedrigung, Siedepunktserhöhung u. s. f., vielfach aber auch durchaus nicht mit diesen in Einklang gebracht werden kann, selbst wo die Kohlrausch'sche Theorie volle Geltung hat. Ausserdem zeigt sich, dass das vorliegende Material trotz seiner Massenhaftigkeit doch sehr lückenhaft und voll Widersprüchen ist. Endlich darf man nicht vergessen, dass man nicht bloss bei der Arrhenius'schen Formel, sondern auch bei den van 't Hoff'schen Gleichungen

[1]) Dissertation. Halle 1894. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 257 (1896).

es nur mit Näherungsbeziehungen zu thun hat (vergl. Bd. 3, 1, S. 173 und diesen Band S. 662ff.).

b) Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz; Theorie der Verdünnungsgleichungen.

Wir gehen zu einer anderen Beziehung über, die als das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bezeichnet wird. Die Literatur über dieses Gesetz ist so ausserordentlich angeschwollen, dass es kaum noch möglich ist, sich in ihr zurechtzufinden. Herr Ostwald hat seinem Gesetze sicher nicht die Bedeutung beigemessen, die ihm späterhin von übereifrigen Schülern zugeschrieben worden ist. Seine ursprüngliche Begründung ist folgende:

Wenn ein Gas sich in zwei Theile dissociirt und der Druck des nicht dissociirten Theiles p_{12}, der der beiden Dissociationsproducte p_1. p_2 ist, so gilt für constant bleibende Temperatur die Beziehung (Bd. 1 dieses Werkes, S. 236)

1) $$\frac{p_{12}}{p_1 p_2} = c,$$

wo c eine Constante bedeutet. Bei Ionisirung eines binären Gases mit gleichviel positiven Ionen wie negativen ist $p_1 = p_2$, somit

2) $$\frac{p_{12}}{p_1^2} = c.$$

Wir haben aber

3) $$p_{12} = \frac{N_{12}}{N_{12} + N_1 + N_2}\, p, \quad p_1 = \frac{N_1}{N_{12} + N_1 + N_2}\, p$$

und

4) $$p = (N_{12} + N_1 + N_2)\overline{R}\vartheta,$$

somit

5) $$\frac{N_{12}}{N_1 . N_1} = C,$$

wo C wiederum nur von der Temperatur abhängt. Hierin nun ist in unserem Falle

6) $$N_{12} = (N_{12})(1 - \alpha), \quad N_1 = (N_{12}) - N_{12} = (N_{12})\alpha,$$

somit weiter

7) $$\frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = (N_{12})\, C,$$

und nach dem Arrhenius'schen Dissociationsgesetz unter Gleichung 7), S. 651

8) $$\frac{1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2} = (N_{12})\, C.$$

Multipliciren wir beiderseits mit φ und beachten, dass $(N_{12})\varphi$ nach der Definition der Verdünnungszahl hier gleich 1 ist, so wird

$$9) \qquad \frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}\varphi = C.$$

Diese Gleichung stellt das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz für ein binäres Elektrolyt mit gleichwerthigen Ionen dar.

Wenn das Elektrolyt noch binär ist, aber nicht aus gleichwerthigen Ionen besteht, wie beispielsweise $BaCl_2$, bekommt man zunächst

$$10) \qquad \frac{N_{12}}{N_1 N_2} = C,$$

sodann wegen

$$N_1 \varepsilon_1 = N_2 \varepsilon_2$$

$$11) \qquad \frac{N_{12}}{N_1^2} = \frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2} C.$$

Weiter ist wieder

$$N_{12} = (N_{12})(1-\alpha),$$

aber

$$12) \quad N_1 + N_2 = k\,[(N_{12}) - N_{12}] = k\,(N_{12})\,\alpha = N_1\left(1+\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)$$

$$= N_1 \frac{\varepsilon_1+\varepsilon_2}{\varepsilon_2},$$

somit

$$13) \qquad \frac{1-\alpha}{\alpha^2} = \varepsilon_1 \varepsilon_2 (\varepsilon_1+\varepsilon_2)^{-2} k^2 (N_{12})\, C,$$

und wegen $(n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2)(N_{12}) = 2\eta = \frac{2}{\varphi}$ [S. 580, Formel 24)]

$$14) \qquad \frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}\varphi = 2\,\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2 k^2}{(\varepsilon_1+\varepsilon_2)^2}\,\frac{C}{n_1\varepsilon_1 + n_2\varepsilon_2}.$$

Für ein und dasselbe Elektrolyt ist der Factor von C unter normalen Verhältnissen constant, also kann man bei der Gleichung 9) allgemein stehen bleiben und diese gilt allgemein, wenn ausser der Ionisirung nichts, was die Molekelnzahlen ändert, nebenhergeht, auch die Ionisirung immer in gleicher Weise geschieht und das Elektrolyt binär zerfällt.

Diese Beweisführung leidet an zwei Schwächen, die für eine richtige Würdigung des Gesetzes nicht übergangen werden dürfen:

1. Wird der Zustand des freien Elektrolyts in der Lösung nach der van't Hoff'schen Hypothese dem eines Gases gleichgestellt. Ich

habe schon in den ersten Abschnitten von Bd. 3, 1 dieses Werkes dargethan, dass eine solche Gleichstellung im Grunde nur für osmotische Zustände des Elektrolyts einen Sinn hat, für freie Elektrolyte aber bedeutungslos wird. Ich wüsste nicht, dass jemand bei einer freien Lösung einen osmotischen Druck nachgewiesen hätte.

2. Es ist eine thermische Dissociation einer solchen durch Lösung einfach gleichgesetzt. Dadurch ist der Einfluss des Lösungsmittels ganz herausgefallen und eigentlich müsste für das gleiche Elektrolyt bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in allen Lösungsmitteln die Grösse C den gleichen Werth haben, d. h. die Dissociation immer die gleiche sein.

Diese beiden Mängel gelten bis zur Gleichung für α. Die Beziehung für $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ leidet noch

3. an dem weiteren Mangel, dass eben das Arrhenius'sche Dissociationsgesetz eingeführt ist, welches, wie wir wissen, in sehr vielen Fällen versagen soll.

Dem Mangel unter 2. hat man bald abzuhelfen gewusst, indem man auf die Dissociationstheorie der Lösungen selbst zurückging, also den Umweg über die thermische Dissociation der Gase vermied. Ich will die Entwickelungen auf breitere Basis stellen, um zu genaueren und umfassenderen Formeln zu gelangen und auch besondere Verhältnisse in die Betrachtung einbeziehen zu können, da trotz der so vielen Mitarbeiter auf diesem Gebiete noch so auffallend wenig über das hinaus geleistet ist, was Herr Ostwald selbst gefunden hat.

An sich ist das Ostwald'sche Gesetz, wie vom Entdecker schon erkannt, nichts weiter als eine Gleichgewichtsbedingung für Dissociation (und Association). Jede Formel der Dissociationsstatik giebt ein Ostwald'sches Gesetz. Und so sind so viele solche Ostwald'sche Gesetze vorhanden, als solche Formeln bekannt sind oder abgeleitet werden können. Das als solches bezeichnete Ostwald'sche Gesetz ist nur ein einzelnes unter der Menge Ostwald'scher Gesetze, und sogar eines, das nur sehr beschränkten Werth hat und auch nicht genau ist, wie wir sogleich sehen werden.

Wir wollen zunächst, wie Herr Ostwald es that, vom Lösungsmittel selbst absehen, also die Dissociation des Elektrolyts als Selbstdissociation behandeln. Die Formeln werden dann zutreffen für reine Elektrolyte als solche, wie Wasser, Ammoniak, Schwefeldioxyd u. s. f. Es kommt die in Bd. 3, 1 dieses Werkes, S. 57 ff. dargelegte Theorie in Betracht. Sind c_{12}, c_1, c_2 die Molekelnconcentrationen des unzersetzten Theiles des Elektrolyts und der beiden Ionen, so haben wir im Gleichgewicht

15) $$c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} = K,$$

falls n_1, n_2 die Zahl positiver bezw. negativer Ionen ist, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt, K wird gewöhnlich als nur von Temperatur und Druck, nicht von den c abhängig angesehen. Zugleich ist

16) $$c_{12} = \frac{N_{12}}{N_{12} + N_1 + N_2}, \quad c_1 = \frac{N_1}{N_{12} + N_1 + N_2},$$
$$c_2 = \frac{N_2}{N_{12} + N_1 + N_2},$$

somit wegen

17) $$N_1 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_1, \quad N_2 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_2,$$
$$\frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})} = \alpha, \quad n_1 + n_2 = k, \quad n_1 \varepsilon_1 = n_2 \varepsilon_2$$

18) $$c_{12} = \frac{1-\alpha}{1 + (k-1)\alpha}, \quad c_1 = \frac{n_1 \alpha}{1 + (k-1)\alpha}, \quad c_2 = \frac{n_2 \alpha}{1 + (k-1)\alpha},$$

wodurch die Gleichgewichtsgleichung unter 15) übergeht in

19) $$\frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \alpha^k}{1-\alpha} [1 + (k-1)\alpha]^{-k+1} = K,$$

oder auch

20) $$\frac{n_1^{n_1} n_2^{n_2} \alpha^k}{1-\alpha} i^{-k+1} = K.$$

Für binäre ein- und einwerthige reine Elektrolyte wird hieraus

21) $$\frac{1-\alpha}{\alpha^2} i = \frac{1}{K} = L,$$

und mit Einführung des Arrhenius'schen Gesetzes

22) $$\frac{1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2} \left(1 + \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right) = \frac{1}{K} = L.$$

Schon diese Gleichung entspricht nicht dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetz, eine Verdünnungsgrösse ist in ihr gar nicht vorhanden. Sie ist aber durchaus eine Folge der Dissociationslehre. Sie stellt $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ als abhängig nur von Druck und Temperatur dar, da ja bei einem reinen Elektrolyt von einem Einfluss der Verdünnung. als solcher überhaupt nicht gesprochen werden kann. Und so ist auch die Formel bei reinen Elektrolyten aufzufassen. Sie giebt für ein- und einwerthige reine Elektrolyte

23) $$\frac{1-\alpha^2}{\alpha^2} = L, \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{1}{\sqrt{1+L}}.$$

Aber leider ist L als Function der Temperatur nicht bekannt.

Gehen wir nun über zu dem uns eigentlich interessirenden Fall eines in einem Lösungsmittel dissociirten Elektrolyts, so bleibt die Gleichgewichtsbedingung unter 15) an sich bestehen. Wenden wir aber den Index 0 auf das Lösungsmittel, die anderen Indices wie bisher auf das Elektrolyt und seine Ionen an, so haben wir nunmehr

$$24)\quad \begin{cases} c_0 = \dfrac{N_0}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, & c_{12} = \dfrac{N_{12}}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, \\ c_1 = \dfrac{N_1}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, & c_2 = \dfrac{N_2}{N_0 + N_{12} + N_1 + N_2}, \end{cases}$$

und da die Beziehungen unter 17) alle auch hier gelten, wird

$$25)\quad \begin{cases} c_0 = \dfrac{N_0}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, & c_{12} = \dfrac{(N_{12})(1-\alpha)}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, \\ c_1 = \dfrac{(N_{12})\, n_1 \alpha}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, & c_2 = \dfrac{(N_{12})\, n_2 \alpha}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}, \end{cases}$$

somit

$$26_1)\quad (N_{12})^{k-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2} \frac{\alpha^k}{1-\alpha} [N_0 + (N_{12})(1 + (k-1)\alpha)]^{-k+1} = K,$$

oder

$$26_2)\quad \left(\frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})}\right)^{k-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2} \frac{\alpha^k}{1-\alpha} \left(1 + \frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})}(k-1)\alpha\right)^{-k+1} = K.$$

Die Grösse

$$27)\quad \frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})} = (c_{12})$$

ist die Molekelnconcentration des unzersetzt gedachten Elektrolyts in der Lösung, somit wird

$$28)\quad \frac{1-\alpha}{\alpha^k}[1 + (k-1)(c_{12})\alpha]^{k-1} = \frac{(c_{12})^{k-1}}{K} n_1^{n_1} n_2^{n_2} = (c_{12})^{k-1} n_1^{n_1} n_2^{n_2} L.$$

Für binäre ein- und einwerthige Elektrolyte folgt

$$29)\quad \frac{1-\alpha}{\alpha^2}[1 + (c_{12})\alpha] = (c_{12}) L,$$

und mit der Arrhenius'schen Beziehung

$$30)\quad \frac{1 - \dfrac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\dfrac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}\left(1 + (c_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right) = (c_{12}) L.$$

Diese Gleichung also ist es, die nach der Dissociationslehre an die Stelle des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes für binäre Elektrolyte in Lösung zu treten hätte. Sie gilt formal allgemein für alle Concentrationen und für alle Elektrolyte, deren Molekeln in zwei Gruppen zerfallen, ob diese Gruppen einwerthig oder vielwerthig sind, wenn nur jede von

ihnen als solche geschlossen auftritt (z. B. auch für $BaCl_2$, wenn die Ionen sind $Ba^{\cdot\cdot}$ und Cl_2'', nicht $Ba^{\cdot\cdot}$ und Cl', Cl').

Weiter haben wir für chemisch binäre Elektrolyte, die zerfallen in ein und zwei Gruppen:

31)
$$\frac{1-\alpha}{\alpha^3}[1+2(c_{12})\alpha]^2 = 4(c_{12})^2 L,$$
$$\frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^3}\left(1+2(c_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2 = 4(c_{12})^2 L,$$

in ein und drei Gruppen:

32)
$$\frac{1-\alpha}{\alpha^4}[1+3(c_{12})\alpha]^3 = 27(c_{12})^3 L,$$
$$\frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^4}\left(1+3(c_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^3 = 27(c_{12})^3 L,$$

in zwei und zwei Gruppen:

33)
$$\frac{1-\alpha}{\alpha^4}[1+3(c_{12})\alpha]^3 = 16(c_{12})^3 L,$$
$$\frac{1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^4}\left(1+3(c_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2 = 16(c_{12})^3 L,$$

u. s. f. immer entsprechend der allgemeinen Beziehung unter 28). Die Gleichungen für α müssen ausnahmslos gelten, sofern die Grundlagen der Dissociationslehre überhaupt zutreffen. Die Gleichungen für $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ haben das gleiche Geltungsbereich wie die Arrhenius'sche Beziehung $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$; wo diese versagt, werden auch jene nicht bestehen.

Nur wenn (c_{12}) sehr klein ist, es sich also um Lösungen in äusserster Verdünnung handelt, kann man für ein- und einwerthige Elektrolyte statt der genauen Gleichung 29) das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz anwenden. Aber dazu besteht gar kein Zwang, denn die Benutzung der genauen Gleichung ist nicht schwieriger als die der Ostwald'schen Beziehung und jene muss für starke Elektrolyte so gut gelten wie für schwache, während diese bekanntlich nur für schwache Elektrolyte befriedigt.

Im Uebrigen ist zu beachten, wie verschieden die Gleichungen sind nach der Art des Zerfalles des Elektrolyts. Ihr Grad entspricht der

Zahl Molekeln, in die eine Molekel des Elektrolyts zerfällt. Und es ist gar nicht daran zu denken, eine einzige Gleichung für Elektrolyte beliebiger Constitution anzuwenden. Es gehört eine Classe von Gleichungen für Elektrolyte vom Typus NaCl, $MgSO_4$ u. s. f., eine andere Classe für solche vom Typus $BaCl_2$ u. s. f.

Zerlegt sich das Elektrolyt nicht in zwei Molekelnarten, sondern allgemein in a, so hat man zunächst

34) $$c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}\, c_3^{n_3} \dots c_a^{n_a} = K$$

und die Gleichung 28) erweitert sich zu

35) $$n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, n_3^{n_3} \dots n_a^{n_a}\, \frac{(c_{12})^{k-1}}{[1 + (c_{12})\,(k-1)\,\alpha]^{k-1}}\, \frac{\alpha^k}{1-\alpha} = K,$$

woselbst

36) $$k = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_a$$

ist.

Wenn die Art der Dissociation von der Verdünnung nicht abhängt, kann man die Grösse $n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, n_3^{n_3} \dots n_a^{n_a}$ mit K vereinigen und hat

37) $$\frac{1-\alpha}{\alpha^k}\, [1 + (c_{12})\,(k-1)\,\alpha]^{k-1} = (c_{12})^{k-1}\, L'.$$

Der allgemeine Fall bietet dann nichts neues.

Wir wollen nunmehr Polymerisirungen einbeziehen.

Zunächst mögen sich die Molekeln eines Elektrolyts zersetzen, zugleich aber sollen sich die Ionen vollständig polymerisiren, indem von der einen Art ν_1, von der zweiten Art ν_2, von der dritten Art ν_3 u. s. f. zu Untergruppen zusammentreten, wie vielleicht bei Dissociation von HCl u. a. geschieht. Wir haben dann $n_1, n_2, n_3, \dots, n_a$ zu ersetzen durch $\frac{n_1}{\nu_1}, \frac{n_2}{\nu_2}, \frac{n_3}{\nu_3}, \dots, \frac{n_a}{\nu_a}$ und k durch

38) $$k = \frac{n_1}{\nu_1} + \frac{n_2}{\nu_2} + \frac{n_3}{\nu_3} + \dots + \frac{n_a}{\nu_a}.$$

Die Gleichung 35) aber bleibt in der Form erhalten, nämlich

39) $$\left(\frac{n_1}{\nu_1}\right)^{\frac{n_1}{\nu_1}} \left(\frac{n_2}{\nu_2}\right)^{\frac{n_2}{\nu_2}} \left(\frac{n_3}{\nu_3}\right)^{\frac{n_3}{\nu_3}} \dots \left(\frac{n_a}{\nu_a}\right)^{\frac{n_a}{\nu_a}} \frac{(c_{12})^{k-1}}{[1 + (c_{12})\,(k-1)\,\alpha]^{k-1}}\, \frac{\alpha^k}{1-\alpha} = K.$$

Sei z. B. das Elektrolyt binär, jede Molekel zerfalle in zwei Ionen. Zwei Ionen einer Art, z. B. der ersten, mögen sich zu einem Doppelion vereinigen. Wir haben dann

$$\frac{n_1}{\nu_1} = \frac{1}{2}, \quad n_2 = 1, \quad k = \frac{1}{2} + 1 = \frac{3}{2}$$

und die Gleichung 39) ergiebt

$$40) \qquad \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha} = \left(\frac{1+(c_{12})\,\frac{\alpha}{2}}{(c_{12})}\right)^{1/2} K,$$

und für unendliche Verdünnung φ

$$41) \qquad \frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha} = \sqrt{\varphi}\, K'.$$

Das ist die bekannte und noch zu discutirende van't Hoff'sche Gleichung, welche an Stelle der Ostwald'schen behauptet worden ist. Sie würde stattfinden, wenn z. B. KCl sich zersetzte in $K^{\cdot}$ und Cl', zugleich aber entweder zwei Kalium- oder zwei Chlorionen zu einer Molekel zusammentreten, nach dem Schema $KCl + KCl \longrightarrow K^{\cdot} + K^{\cdot} + Cl' + Cl' \longrightarrow K_2^{\cdot\cdot} + Cl' + Cl'$ oder $\longrightarrow K^{\cdot} + K^{\cdot} + Cl_2''$.

Erfahren in einem binären Elektrolyt beide Ionenarten Polymerisirung, indem z. B. die Ionen zu je zweien sich vereinigen, etwa nach dem Schema $HCl + HCl \longrightarrow H^{\cdot} + H^{\cdot} + Cl' + Cl' \longrightarrow H_2^{\cdot\cdot} + C_2''$, so wird

$$\frac{n_1}{\nu_1} = \frac{1}{2}, \quad \frac{n_2}{\nu_2} = \frac{1}{2}, \quad k = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1.$$

Die Gleichung 39) ergiebt dann als Ostwald'sche Beziehung

$$42) \qquad \frac{1}{2}\,\frac{\alpha}{1-\alpha} = K.$$

In diesem Falle ist also die Dissociation von der Verdünnung überhaupt nicht abhängig und nur durch Druck und Temperatur bestimmt, wie die Dissociation reiner Elektrolyte und die thermische Dissociation der Gase. Es findet dann übrigens eine Vermehrung der Molekelnzahl in der Lösung nicht statt, die Atome gruppiren sich nur anders.

Allgemein hätten wir für binäre Elektrolyte

$$43) \qquad \frac{\alpha^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}}}{1-\alpha} = \left(\frac{n_1}{\nu_1}\right)^{-\frac{n_1}{\nu_1}} \left(\frac{n_2}{\nu_2}\right)^{-\frac{n_2}{\nu_2}} \left(\frac{1+\left(\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1\right)(c_{12})\,\alpha}{(c_{12})}\right)^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1} K$$

und für hinreichend verdünnte Lösungen

$$44) \qquad \frac{\alpha^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}}}{1-\alpha} = \left(\frac{n_1}{\nu_1}\right)^{-\frac{n_1}{\nu_1}} \left(\frac{n_2}{\nu_2}\right)^{-\frac{n_2}{\nu_2}} \varphi^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1} K'$$

und, falls n und ν mit der Verdünnung sich nicht ändern, noch einfacher

45) $$\frac{\alpha^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}}}{1-\alpha} = \varphi^{\frac{n_1}{\nu_1}+\frac{n_2}{\nu_2}-1} K'',$$

woselbst K'' als nur von Temperatur und Druck abhängig angesehen wird.

Gehen wir nochmals auf die Hauptgleichung für diesen Fall unter 39) zurück. Wir setzen darin

46) $$\begin{cases} \nu_1 \nu_2 \nu_3 \dots \nu_a = \nu, \\ \frac{\nu}{\nu_1} n_1 = n_1', \ \frac{\nu}{\nu_2} n_2 = n_2', \ \frac{\nu}{\nu_3} n_3 = n_3', \dots, \frac{\nu}{\nu_a} n_a = n_a', \\ n_1' + n_2' + n_3' + \dots + n_a' = k' \end{cases}$$

und erhalten die sehr bemerkenswerthe Form

47) $$(n_1')^{n_1'} (n_2')^{n_2'} \dots (n_a')^{n_a'} \frac{\alpha^{k'}}{(1-\alpha)^{\nu}} \left(\frac{\frac{(c_{12})}{\nu}}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha} \right)^{k'-\nu} = \nu^{\nu} K',$$

von der wir später noch zu sprechen haben werden.

Zugleich ist

48) $$N_1 = [(N_{12}) - N_{12}] \frac{n_1'}{\nu}, \ N_2 = [(N_{12}) - N_{12}] \frac{n_2'}{\nu}, \dots,$$

$$N_a = [(N_{12}) - N_{12}] \frac{n_a'}{\nu},$$

oder mit

$$\frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})} = \alpha,$$

49) $$N_1 = \alpha \frac{(N_{12})}{\nu} n_1', \ N_2 = \alpha \frac{(N_{12})}{\nu} n_2', \dots, \ N_a = \alpha \frac{(N_{12})}{\nu} n_a',$$

$$N_{12} = (N_{12})(1-\alpha)$$

und

50) $$c_{12} = \nu \frac{(1-\alpha)\frac{(c_{12})}{\nu}}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha}, \ c_1 = \frac{\alpha \frac{(c_{12})}{\nu} n_1'}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha},$$

$$c_2 = \frac{\alpha \frac{(c_{12})}{\nu} n_2'}{1 + \frac{(c_{12})}{\nu}(k'-\nu)\alpha}, \dots$$

Die Dissociationsgleichung aber, aus der sich die Gleichung unter 47) ebenfalls und unmittelbar ergiebt, hat dann die Form

51) $$c_{12}^{-\nu} c_1^{n_1'} c_2^{n_2'} \dots c_a^{n_a'} = K',$$

als wenn vom Elektrolyt ν Molekeln zusammentreten, die thatsächlichen Ionen zu liefern.

Die Gleichungen gelten, wenn entweder die betreffende Ionenart vollständig polymerisirt (bezw. nicht polymerisirt) ist oder wenn eine und dieselbe Molekel des Elektrolyts von der einen oder anderen Ionenart sowohl polymerisirte als nicht polymerisirte abzuscheiden vermag, denn im letzteren Falle sind die polymerisirten Ionen den entsprechenden nicht polymerisirten gegenüber wie besondere mit diesen nicht zusammenhängende Ionen zu behandeln, wie ja in der That $H_2^{\cdot\cdot}$ dem Wesen nach von $H^{\cdot}$ verschieden ist.

Entwickelt eine Molekel des Elektrolyts von einer Ionenart nur polymerisirte oder nur nicht polymerisirte und tritt die Polymerisirung oder Depolymerisirung nachträglich und nur theilweise ein, so dass auch jetzt polymerisirte und nicht polymerisirte zugleich aber in Abhängigkeit von einander vorhanden sind, so bedarf die Aufgabe einer besonderen Behandlung. Der Einfachheit halber beziehen wir uns auf ein binäres Elektrolyt. N_1, N_2 seien die Molekelnzahlen für die nicht polymerisirten, N_3, N_4 die für die polymerisirten, die Polymerisirungszahlen seien ν_3, ν_4. Dann haben wir, wenn eine Molekel des Elektrolyts zerfällt in n_1, n_2, nicht polymerisirte Ionen beider Arten

52) $$\nu_3 N_3 + N_1 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_1, \quad \nu_4 N_4 + N_2 = [(N_{12}) - N_{12}]\, n_2.$$

Nun lautet die Gleichgewichtsbedingung [Bd. 3, 1, S. 82, Formel 79_2)]

53) $$\overline{R}(\log c_0 - \varphi_0)\,\delta N_0 + (\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12} + (\overline{R}\log c_1 - \varphi_1)\,\delta N_1 + (\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)\,\delta N_2 + (\overline{R}\log c_3 - \varphi_3)\,\delta N_3 + (\overline{R}\log c_4 - \varphi_4)\,\delta N_4 = 0,$$

also da

54) $$\nu_3\,\delta N_3 + \delta N_1 = -n_1\,\delta N_{12}, \quad \nu_4\,\delta N_4 + \delta N_2 = -n_2\,\delta N_{12}$$

ist,

55) $$\overline{R}(\log c_0 - \varphi_0)\,\delta N_0 + [\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12} - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)]\,\delta N_{12} + [\overline{R}\log c_3 - \varphi_3 - \nu_3(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1)]\,\delta N_3 + [R\log c_4 - \varphi_4 - \nu_4(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)]\,\delta N_4 = 0.$$

Wir haben noch

56) $$m_0\,\delta N_0 + m_1\,\delta N_1 + m_2\,\delta N_2 + \nu_3 m_1\,\delta N_3 + \nu_4 m_2\,\delta N_4 + (n_1 m_1 + n_2 m_2)\,\delta N_{12} = 0,$$

woraus sich ergiebt $\delta N_0 = 0$.

Sind nun δN_{12}, δN_3, δN_4 von einander völlig unabhängig, so dass die Polymerisationen weder eine durch die andere noch jede von ihnen durch die Dissociation bestimmt sind, so erhält man die drei Gleichgewichtsbedingungen

57) $$\overline{R}(\log c_{12} - n_1 \log c_1 - n_2 \log c_2) = \varphi_{12} - n_1\varphi_1 - n_2\varphi_2,$$

58) $$\overline{R}(\log c_3 - \nu_3 \log c_1) = \varphi_3 - \nu_3 \varphi_1,$$

59) $$\overline{R}(\log c_4 - \nu_4 \log c_2) = \varphi_4 - \nu_4 \varphi_2,$$

deren Bedeutung klar ist. Sie ergeben dann

60_1) $$c_{12}^{-1} c_1^{n_1} c_2^{n_2} = K_{12},$$

61) $$c_3^{-1} c_1^{\nu_3} = K_3,$$

62) $$c_4^{-1} c_2^{\nu_4} = K_4.$$

Dazu gehört noch gemäss Gleichung 52) die Beziehung

63) $$\frac{1}{n_1}(\nu_3 c_3 + c_1) = \frac{1}{n_2}(\nu_4 c_4 + c_2),$$

woraus nach 61) und 62) folgen würde

64) $$n_2 c_1 \left(\frac{\nu_3}{K_3} c_1^{\nu_3 - 1} + 1\right) = n_1 c_2 \left(\frac{\nu_4}{K_4} c_2^{\nu_4 - 1} + 1\right),$$

oder

65) $$n_2 c_3 (\nu_3 + c_3^{\frac{1-\nu_3}{\nu_3}} K_3^{\frac{1}{\nu_3}}) = n_1 c_4 (\nu_4 + c_4^{\frac{1-\nu_4}{\nu_4}} K_4^{\frac{1}{\nu_4}}).$$

Bei vollständiger Nichtpolymerisirung ist die erste Gleichung, 60), die einzige Beziehung. Schreiben wir sie mit Hülfe der Gleichungen 61), 62) in der Form

60_2) $$c_{12}^{-1} c_3^{\frac{n_1}{\nu_3}} c_4^{\frac{n_2}{\nu_4}} = K_{12} K_3^{-\frac{n_1}{\nu_3}} K_4^{-\frac{n_2}{\nu_4}} = K_{34},$$

so besteht sie bei vollständiger Polymerisirung gleichfalls allein. Das sind also schon bekannte Fälle.

Noch beachte man, dass die drei Gleichungen zusammen auch geben

66) $$(c_{12} c_3 c_4)^{-1} c_1^{n_1 + \nu_3} c_2^{n_2 + \nu_4} = K_{12} K_3 K_4 = \overline{K},$$

als wenn ein Elektrolyt von der Concentration $c_{12} c_3 c_4$ bestände, dessen jede Molekel in $n_1 + \nu_3$ bezw. $n_2 + \nu_4$ Ionen zerfiele. Aus je zweien von den Gleichungen folgt noch

67) $$(c_{12} c_3)^{-1} c_1^{n_1 + \nu_3} c_2^{n_2} = K_{12} K_3, \quad (c_{12} c_4)^{-1} c_1^{n_1} c_2^{n_2 + \nu_4} = K_{12} K_4,$$
$$(c_3 c_4)^{-1} c_1^{\nu_3} c_2^{\nu_4} = K_3 K_4,$$

Beziehungen, die entsprechend zu deuten sind.

Wir haben weiter

68) $$N_{12} = (N_{12})(1 - \alpha), \quad N_1 + \nu_3 N_3 = (N_{12}) \alpha n_1,$$
$$N_2 + \nu_4 N_4 = (N_{12}) \alpha n_2,$$

also

69) $$c_{12} = \frac{(N_{12})(1 - \alpha)}{N}, \quad c_1 = \frac{(N_{12}) n_1 \alpha - \nu_3 N_3}{N},$$
$$c_2 = \frac{(N_{12}) n_2 \alpha - \nu_4 N_4}{N}, \quad c_3 = \frac{N_3}{N}, \quad c_4 = \frac{N_4}{N}$$

70) $$N = N_0 + (N_{12})[1 + (n_1 + n_2 - 1)\alpha] + (1 - \nu_3) N_3 + (1 - \nu_4) N_4.$$

Diese Gleichungen lehren schon, dass man allgemein bequeme Ausdrücke für die Dissociation aus den Formeln 60) bis 65) nicht zu erlangen vermag, da die Grössen N_3 und N_4 sich nicht eliminiren lassen. Es giebt also hier keine entwickelte Ostwald'sche Gleichung, nicht einmal für stark verdünnte Lösungen. In diesem letzteren Falle erscheinen zwar, da dann $N = N_0$ gesetzt werden darf, N_3 und N_4 getrennt, aber für jede dieser Grössen ist die Gleichung mindestens vom dritten Grade.

Wir wollen ferner annehmen, dass N_1 und N_2 allerdings von der Dissociation abhängen und setzen

71) $$N_1 = (N_{12})\,\alpha\, n_1\,\beta_1, \quad N_2 = (N_{12})\,\alpha\, n_2\,\beta_2,$$

dann muss auch sein

72) $$N_3 = \frac{1}{\nu_3}\,(N_{12})\,\alpha\, n_1\,(1-\beta_1), \quad N_4 = \frac{1}{\nu_4}\,(N_{12})\,\alpha\, n_2\,(1-\beta_2);$$

73) $$\delta N_1 = -\,n_1\beta_1\,\delta N_{12}, \quad \delta N_2 = -\,n_2\beta_2\,\delta N_{12},$$
$$\nu_3\,\delta N_3 = -\,n_1\,(1-\beta_1)\,\delta N_{12}, \quad \nu_4\,\delta N_4 = -\,n_2\,(1-\beta_2)\,\delta N_{12},$$

indem zugleich angenommen ist, dass die β nicht von Concentration und Dissociation abhängig sind. Es giebt nur eine Gleichgewichtsbedingung, und diese lautet

74) $$c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1\beta_1}\, c_2^{n_2\beta_2}\, c_3^{\frac{1}{\nu_3}n_1(1-\beta_1)}\, c_4^{\frac{1}{\nu_4}n_2(1-\beta_2)} = K.$$

Da wir ferner haben

75) $$N = N_0 + N_{12} + N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N_0 + (N_{12})$$
$$\left[1 - \alpha + \alpha\left(n_1\beta_1 + n_2\beta_2 + \frac{n_1}{\nu_3}(1-\beta_1) + \frac{n_2}{\nu_4}(1-\beta_2)\right)\right],$$

so ist wieder eine entwickelte Ostwald'sche Gleichung vorhanden, genau von der Form der allgemeinen Gleichung unter 35), in der nur zu ersetzen sind n_1, n_2, n_3, n_4 durch

76) $$n_1' = n_1\beta_1, \quad n_2' = n_2\beta_2, \quad n_3' = \frac{n_1}{\nu_3}(1-\beta_1), \quad n_4' = \frac{n_2}{\nu_4}(1-\beta_2)$$

und für k kommt

77) $$k' = n_1\beta_1 + n_2\beta_2 + \frac{n_1}{\nu_3}(1-\beta_1) + \frac{n_2}{\nu_4}(1-\beta_2).$$

Sei z. B. $n_1 = n_2 = 1$, das Elektrolyt also ein- und einwerthig, ferner $\nu_3 = 2$, $\beta_1 = 1/2$, $\beta_2 = 1$, so dass nur eine Ionenart sich polymerisirt und von dieser eine Hälfte unpolymerisirt bleibt, in der anderen Hälfte je zwei Molekeln sich zu einer Molekel vereinen (etwa nach dem Schema $KCl = \frac{1}{2}K^{\cdot} + \frac{1}{4}K_2^{\cdot\cdot} + Cl'$), so haben wir als Ostwald'sche Gleichung

78) $$\left(\frac{1}{2}\right)^{1/2}\left(\frac{1}{4}\right)^{1/4}\frac{\alpha^{7/4}}{1-\alpha} = K\left(\frac{1+\frac{3}{4}\,(c_{12})\,\alpha}{(c_{12})}\right)^{3/4}$$

und für unendliche Verdünnung

$$79) \qquad \frac{\alpha^{7/4}}{1-\alpha} = \varphi^{3/4} K' \quad \text{oder} \quad \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \varphi K' \left(\frac{\alpha}{\varphi}\right)^{1/4}.$$

Der Factor $\left(\frac{\alpha}{\varphi}\right)^{1/4}$ stellt die Abweichung von dem gewöhnlichen Ostwald'schen Gesetze dar. Uebrigens sieht man, dass $k' < n_1 + n_2$ ist, weil die β echte Brüche und die ν grösser als 1 sein müssen. Also wird der Exponent von φ immer kleiner sein als 1, wenn Polymerisation der Ionen stattfindet, als wenn solche nicht vorhanden ist. Es ist bekannt, und wird noch genauer dargethan werden, dass die Erfahrung in der Ostwald'schen Gleichung den Exponenten von φ (nämlich 1) immer zu hoch fand.

Werden beide Ionenarten je zur Hälfte zweifach polymerisirt (etwa $HCl = {}^1/_2 H' + {}^1/_4 H_2'' + {}^1/_2 Cl' + {}^1/_4 Cl_2''$), so lautet die Ostwald'sche Gleichung

$$80) \qquad \frac{1}{4} \frac{\alpha^{3/2}}{1-\alpha} = K \left(\frac{1 + \frac{1}{2}(c_{12})\alpha}{(c_{12})} \right)^{1/2},$$

also wie die van't Hoff'sche, die für den Fall galt, dass eine Ionenart vollständig zweifach polymerisirt wird, die andere unverändert bleibt. In der That ist die Molekelnzahl für beide Fälle die gleiche.

Ueberhaupt sinkt die Abhängigkeit von der Verdünnung, je weiter die Polymerisation der Ionen fortschreitet. Wenn die Polymerisation die Vermehrung der Molekeln durch die Dissociation aufhebt, ist, wie wir wissen, unter Umständen eine Abhängigkeit der Dissociation von der Verdünnung überhaupt nicht vorhanden. Wir haben als Bedingung dafür allgemein

$$81) \qquad \frac{n_1}{\nu_1} + \frac{n_2}{\nu_2} + \frac{n_3}{\nu_3} + \cdots + \frac{n_a}{\nu_a} = 1,$$

eine Gleichung, die durch die verschiedensten Werthe der n und ν erfüllt werden kann, aber erfordert, dass keines der ν kleiner ist als das zugehörige n, dass also durch Polymerisation mehr Molekeln eines Ion vereinigt werden als durch Zerfall einer Molekel des Elektrolyts von diesem Ion entstehen. Ist gar

$$82) \qquad \frac{n_1}{\nu_1} + \frac{n_2}{\nu_2} + \frac{n_3}{\nu_3} + \cdots + \frac{n_a}{\nu_a} < 1,$$

so wird das Verhältniss der Verdünnung zur Dissociation gerade das Umgekehrte, wie die besondere Ostwald'sche Gleichung festsetzt, es nimmt die Dissociation mit steigender Verdünnung ab. Bei einem ein- und einwerthigen Elektrolyt könnte das z. B. eintreten, wenn von beiden Ionen mehr als je zwei Molekeln zu je einer Molekel sich polymerisiren. Das ist offenbar von grosser Bedeutung.

Wir betrachten nunmehr auch Fälle, in denen der Elektrolyt als solcher sich in der Lösung polymerisirt. Betrifft die Polymerisirung den ganzen Elektrolyten, so ändert sich selbstverständlich nichts an den gegebenen Formeln, nur dass die Grössen sich auf diesen polymerisirten Elektrolyten beziehen. So könnte Salzsäure sich zu zwei Molekeln polymerisiren und dann dissociiren, nach dem Schema $^1/_2 H_2Cl_2 = {}^1/_2 H_2^{\cdot\cdot} + {}^1/_2 Cl_2''$, was erklären würde, dass an den Elektroden nur H_2 und Cl_2 auftreten, ohne dass man anzunehmen nöthig hätte, dass diese Verbindungen erst an diesen Elektroden selbst sich herstellen.

Polymerisirt sich nur ein Theil des Elektrolyts und sehen wir noch von Dissociation ab, so besteht die Gleichgewichtsbedingung

$$83) \qquad \frac{c_{12}^{\frac{1}{\nu}}}{c_{12}} = \mathfrak{C},$$

woselbst c_{12}, c_{12} die Molekelnconcentrationen sind des nicht polymerisirten Theiles des Elektrolyts und des polymerisirten Theiles. Bedeuten N_0, N_{12}, $\mathfrak{N}_{12}$ die Molekelnzahlen in der Raumeinheit: des Lösungsmittels, des nicht polymerisirten Elektrolyts und des polymerisirten, so hat man

$$84) \qquad c_{12} = \frac{\mathfrak{N}_{12}}{N_0 + N_{12} + \mathfrak{N}_{12}}, \quad c_{12} = \frac{N_{12}}{N_0 + N_{12} + \mathfrak{N}_{12}}.$$

Entsprechend dem Dissociationsgrade bezeichnen wir als Polymerisationsgrad β die Grösse

$$85) \qquad \beta = \frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})},$$

woselbst also (N_{12}) die Molekelnzahl des nicht polymerisirt gedachten ganzen Elektrolyts ist, so dass auch wird

$$N_{12} + \nu \mathfrak{N}_{12} = (N_{12}), \quad N_{12} = (1-\beta)(N_{12}), \quad \mathfrak{N}_{12} = \frac{1}{\nu}(N_{12})\beta.$$

Wir haben dann als Ostwald'sche Polymerisationsgleichung

$$86) \qquad \left(\frac{1}{\nu}\right)^{\frac{1}{\nu}} \left(\frac{(c_{12})}{1 + (c_{12})\left(\frac{1}{\nu} - 1\right)\beta}\right)^{\frac{1}{\nu}-1} \frac{\beta^{\frac{1}{\nu}}}{1-\beta} = \mathfrak{C}.$$

ν bedeutet die Zahl Molekeln des Elektrolyts, die durch Polymerisation zu einer Molekel zusammentreten, $\mathfrak{C}$ soll eine Function nur von Druck und Temperatur sein. Für $\nu = 2$ und in üblicher Annäherung wäre hiernach

$$87) \qquad \left(\frac{1}{2}\right)^{1/2} \frac{\beta^{1/2}}{1-\beta} = \frac{1}{\sqrt{\varphi}}\mathfrak{C}, \quad \text{oder} \quad \frac{\beta}{(1-\beta)^2} = \frac{2}{\varphi}\mathfrak{C},$$

als die der besonderen Ostwald'schen Dissociationsgleichung entsprechende Polymerisationsgleichung.

Wir führen nunmehr auch Dissociation ein. Der Elektrolyt sei polymerisirt und nicht polymerisirt binär. N_{12}, N_1, N_2; n_1, n_2; c_{12}, c_1, c_2, φ_{12}, φ_1, φ_2 beziehen sich auf den nicht polymerisirten Theil des Elektrolyts und seine Dissociationsproducte; $\mathfrak{N}_{12}$, $\mathfrak{N}_1$, $\mathfrak{N}_2$; $\mathfrak{n}_1$, $\mathfrak{n}_2$, $\mathfrak{c}_{12}$, $\mathfrak{c}_1$, $\mathfrak{c}_2$, $\mathfrak{f}_{12}$, $\mathfrak{f}_1$, $\mathfrak{f}_2$ auf den polymerisirten Theil und dessen Dissociationsproducte. Die Gleichgewichtsbedingung lautet unter Fortlassung des das Lösungsmittel betreffenden Theiles, der an sich fortfällt:

$$
\begin{aligned}
88)\qquad & (\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12}^{(p)} + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_{12} - \mathfrak{f}_{12})\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(p)} \\
& + (\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12}^{(d)} + (\overline{R}\log c_1 - \varphi_1)\,\delta N_1 \\
& + (\overline{R}\log c_2 - \varphi_2)\,\delta N_2 + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_{12} - \mathfrak{f}_{12})\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)} \\
& + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_1 - \mathfrak{f}_1)\,\delta \mathfrak{N}_1 + (\overline{R}\log \mathfrak{c}_2 - \mathfrak{f}_2)\,\delta \mathfrak{N}_2 = 0.
\end{aligned}
$$

In dieser Formel bedeuten $\delta N_{12}^{(p)}$, $\delta \mathfrak{N}_{12}^{(p)}$ die Aenderungen von N_{12}, $\mathfrak{N}_{12}$ in Folge Polymerisation, $\delta N_{12}^{(d)}$, $\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)}$ die in Folge Dissociation. Wir haben

$$
89)\qquad \delta \mathfrak{N}_{12}^{(p)} = -\frac{1}{\nu}\,\delta N_{12}^{(p)}, \quad \delta N_1 = -n_1\,\delta N_{12}^{(d)},
$$

$$
\delta N_2 = -n_2\,\delta N_{12}^{(d)}, \quad \delta \mathfrak{N}_1 = -\mathfrak{n}_1\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)}, \quad \delta \mathfrak{N}_2 = -\mathfrak{n}_2\,\delta \mathfrak{N}_{12}^{(d)}.
$$

Zu diesen Differentialbeziehungen kommen die endlichen Feststellungen

$$
90)\qquad \begin{cases} N_1 = (N'_{12} - N_{12} - N_{12}^{(p)})\,n_1, & N_2 = (N'_{12} - N_{12} - N_{12}^{(p)})\,n_2. \\ \mathfrak{N}_1 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12} + \mathfrak{N}_{12}^{(p)})\,\mathfrak{n}_1, & \mathfrak{N}_2 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12} + \mathfrak{N}_{12}^{(p)})\,\mathfrak{n}_2. \end{cases}
$$

$$
91)\qquad N_{12}^{(p)} = \nu\,\mathfrak{N}_{12}^{(p)}.
$$

$$
92)\qquad (N_{12}) = N_{12} + \nu\,\mathfrak{N}_{12} + \frac{1}{2}\left(\frac{N_1}{n_1} + \frac{N_2}{n_2} + \frac{\nu\,\mathfrak{N}_1}{\mathfrak{n}_1} + \frac{\nu\,\mathfrak{N}_2}{\mathfrak{n}_2}\right).
$$

$$
93)\qquad (N_{12}) = N'_{12} + \nu\,\mathfrak{N}'_{12}.
$$

Die Molekelnzahlen N'_{12}, $\mathfrak{N}'_{12}$ beziehen sich auf den nicht polymerisirten und den polymerisirten Theil vor Beginn der Dissociation und nach Beendigung der ersten Polymerisation. Nennen wir noch α und $\mathfrak{a}$ die Dissociationsgrade dieser beiden Theile, so haben wir

$$
94)\qquad \alpha = \frac{N'_{12} - N_{12} - N_{12}^{(p)}}{N'_{12}}, \quad \mathfrak{a} = \frac{\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12} + \mathfrak{N}_{12}^{(p)}}{\mathfrak{N}'_{12}},
$$

also wie früher

$$
95)\qquad N_1 = N'_{12}\,n_1\,\alpha, \quad N_2 = N'_{12}\,n_2\,\alpha; \quad \mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{n}_1\,\mathfrak{a}, \quad \mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{n}_2\,\mathfrak{a}
$$

und

$$
96)\qquad N_{12} + N_{12}^{(p)} = N'_{12}(1-\alpha), \quad \mathfrak{N}_{12} - \mathfrak{N}_{12}^{(p)} = \mathfrak{N}'_{12}(1-\mathfrak{a}).
$$

Im Sinne des Arrhenius'schen Gesetzes wird zuletzt (vgl. jedoch Abschnitt über Gemischte Elektrolyte)

$$
97)\qquad \alpha + \mathfrak{a} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.
$$

Alles Weitere hängt aber von dem Verhältniss zwischen den verschiedenen Vorgängen ab. Wir schließen uns deshalb an besondere Fälle an.

1. Gehen alle Aenderungen unabhängig von einander vor sich, so haben wir

98)
$$\begin{cases} c_{12}^{-1}\, c_{12}^{\frac{1}{\nu}} = \mathfrak{C}, \\ c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} = K, \\ c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} = \mathfrak{K}, \end{cases}$$

woselbst $\mathfrak{C}$, K, $\mathfrak{K}$ Functionen nur von Druck und Temperatur sein sollen. Es folgt aus diesen Gleichungen

99)
$$\frac{c_1^{n_1}\, c_2^{n_2}}{c_1^{\frac{n_1}{\nu}}\, c_2^{\frac{n_2}{\nu}}} = \frac{K}{\mathfrak{C}\,\mathfrak{K}^{\frac{1}{\nu}}}.$$

Die Polymerisirung eines Theiles des Elektrolytes trete vor aller Dissociation ein, dann aber finde Polymerisirung nicht mehr statt, sondern nur noch Dissociation. Unsere Gleichungen ergeben

100)
$$\mathfrak{N}'_{12} = [(N_{12}) - N'_{12}]\,\frac{1}{\nu},$$

101)
$$c'^{-1}_{12}\, c'^{\frac{1}{\nu}}_{12} = \mathfrak{C};$$

102)
$$\begin{cases} N_1 = (N'_{12} - N_{12})\, n_1, \quad N_2 = (N'_{12} - N_{12})\, n_2; \\ \mathfrak{N}_1 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12})\, n_1, \quad \mathfrak{N}_2 = (\mathfrak{N}'_{12} - \mathfrak{N}_{12})\, n_2. \end{cases}$$

Die Verhältnisse sind also so, als wenn wir eine Lösung mit zwei von einander unabhängigen Elektrolyten hätten; von den Gleichungen unter 98) würde die erste Gleichung entfallen oder vielmehr durch die Gleichung 101) zu ersetzen sein. Im Uebrigen hätte man

103)
$$N_{12} = N'_{12}(1-\alpha), \quad \mathfrak{N}_{12} = \mathfrak{N}'_{12}(1-\alpha), \quad N_1 = N'_{12}\, n_1\, \alpha,$$
$$N_2 = N'_{12}\, n_2\, \alpha, \quad \mathfrak{N}_1 = \mathfrak{N}'_{12}\, n_1\, \mathfrak{a}, \quad \mathfrak{N}_2 = \mathfrak{N}'_{12}\, n_2\, \mathfrak{a}$$

und es wäre demnach, indem

104)
$$n_1 + n_2 = k, \quad n_1 + n_2 = \mathfrak{k}$$

gesetzt wird,

105)
$$n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, \frac{\alpha^k}{1-\alpha} = \left(\frac{1 + (c'_{12})\,(k-1)\,\alpha + (c'_{12})\,(\mathfrak{k}-1)\,\mathfrak{a}}{(c'_{12})}\right)^{k-1} K,$$

106)
$$n_1^{n_1}\, n_2^{n_2}\, \frac{\mathfrak{a}^{\mathfrak{k}}}{1-\mathfrak{a}} = \left(\frac{1 + (c'_{12})\,(k-1)\,\alpha + (c'_{12})\,(\mathfrak{k}-1)\,\mathfrak{a}}{(c'_{12})}\right)^{\mathfrak{k}-1} \mathfrak{K}.$$

Für stark verdünnte Lösungen werden die Gleichungen, als solche für α und $\mathfrak{a}$, von einander unabhängig. Aus der Formel 97) liesse sich also eine Ostwald'sche Verdünnungsgleichung angeben, so oft man α und $\mathfrak{a}$ aus den Dissociationsgleichungen 105) und 106) analytisch er-

mitteln könnte, z. B. für $k = \mathfrak{k} = 2$. Dabei sind (c'_{12}) und $(\mathfrak{c}'_{12})$ aus dem Polymerisationsgrade zu ermitteln, und dieser wiederum ergäbe sich aus der Gleichung unter 86) als Function der Verdünnung. Darauf brauche ich nicht einzugehen.

2. Die Polymerisation dauere während der Dissociation fort. Geschieht alles unabhängig von einander, so ist nichts weiter zu sagen nach Angabe der allgemeinen Gleichungen. Wir nehmen deshalb Abhängigkeiten an und betrachten einen Hauptfall.

Die Polymerisation ergänze sich proportional der Dissociirung des polymerisirten Theiles. Es ist dann

107) $$\delta\,\mathfrak{N}_{12}^{(p)} = a\,\delta\,\mathfrak{N}_{12}^{(d)},$$

wobei a noch von der Verdünnung und der Dissociation auch des nicht polymerisirten Theiles abhängen kann. Die Gleichgewichtsbedingung 88) giebt dann die beiden Beziehungen

108) $$\begin{cases} c_{12}^{-1}\, c_{12}^{\frac{1}{\nu}}\,(c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2})^{-\frac{1}{a\nu}} = \overline{K}. \\ c_{12}^{-1}\, c_1^{n_1}\, c_2^{n_2} = K. \end{cases}$$

Es sei a von den Molekelnzahlen unabhängig, wir haben dann

109) $$\mathfrak{N}_{12}^{(p)} = a\,\mathfrak{N}_{12}^{(d)} = \frac{a}{2}\left(\frac{\mathfrak{N}_1}{n_1} + \frac{\mathfrak{N}_2}{n_2}\right)$$

und zufolge 95), 91) und 96)

110) $$N_{12} = N'_{12}(1-\alpha) - a\,\nu\,\mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{a}, \quad \mathfrak{N}_{12} = \mathfrak{N}'_{12}(1-\mathfrak{a}) + a\,\mathfrak{N}'_{12}\,\mathfrak{a}.$$

Damit gewinnen wir

111) $$N_0 + N_{12} + \mathfrak{N}_{12} + N_1 + N_2 + \mathfrak{N}_1 + \mathfrak{N}_2 = N_0 + N'_{12}[1 + (n_1 + n_2 - 1)\alpha] + \mathfrak{N}'_{12}[1 + (\mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2 - 1)\mathfrak{a} + (1-\nu)a\mathfrak{a}]$$

und indem

112) $$n_1 + n_2 = k, \quad \mathfrak{n}_1 + \mathfrak{n}_2 = \mathfrak{k},$$

113) $$N_0 + N'_{12} + \mathfrak{N}'_{12} = N'$$

114) $$\begin{cases} \dfrac{N'_{12}}{N_0 + N'_{12} + \mathfrak{N}'_{12}} = \dfrac{N'_{12}}{N'} = (c'_{12}), \\ \dfrac{\mathfrak{N}'_{12}}{N_0 + N'_{12} + \mathfrak{N}'_{12}} = \dfrac{\mathfrak{N}'_{12}}{N'} = (\mathfrak{c}'_{12}) \end{cases}$$

gesetzt wird, ergeben die Gleichungen 108)

115_1) $$(\mathfrak{n}_1^{\mathfrak{n}_1}\,\mathfrak{n}_2^{\mathfrak{n}_2})^{-\frac{1}{a\nu}}\,\frac{[1-\mathfrak{a}(1-a)]^{\frac{a+1}{a\nu}}\,\mathfrak{a}^{-\frac{\mathfrak{k}}{a\nu}}}{1-\alpha-\mathfrak{a}\nu a} =$$

$$\frac{(c'_{12})}{(\mathfrak{c}'_{12})^{\frac{1}{\nu}}}\left(\frac{1 + (c'_{12})(k-1)\alpha + (\mathfrak{c}'_{12})[\mathfrak{k} - 1 + a(1-\nu)\mathfrak{a}]}{(\mathfrak{c}'_{12})}\right)^{\frac{a+1-\mathfrak{k}}{a\nu}-1} \overline{K},$$

116) $$n_1^{n_1} n_2^{n_2} \frac{\alpha^k}{1-\alpha-a\nu\mathfrak{a}} = \left(\frac{1+(c'_{12})(k-1)\alpha+(c'_{12})[\mathfrak{f}-1+a(1-\nu)\mathfrak{a}]}{(c'_{12})}\right)^{k-1} K$$

als Beziehungen für die Dissociationsgrade α und $\mathfrak{a}$. Die Gleich. 115) können wir auch schreiben

115_2) $$\mathfrak{n}_1^{n_1}\mathfrak{n}_2^{n_2}\frac{(1-\alpha-a\nu\mathfrak{a})^{a\nu}\mathfrak{a}^{\mathfrak{f}}}{[1-\mathfrak{a}(1-a)]^{a+1}} = \frac{(c'_{12})^a}{(c'_{12})^{a\nu}}\left(\frac{1+(c'_{12})(k-1)\alpha+(c'_{12})[\mathfrak{f}-1+a(1-\nu)]\mathfrak{a}}{(c'_{12})}\right)^{\mathfrak{f}-1+a(\nu-1)} K',$$

woselbst $K' = K^{-a\nu}$.

Die Concentrationen (c'_{12}), (c'_{12}) sind bestimmt durch die Verdünnungen der beiden Lösungstheile am Ende der ersten Polymerisation und vor Beginn der Dissociation. Mit der ursprünglichen Concentration (c_{12}) des Elektrolyts überhaupt vor Beginn aller Aenderungen stehen diese Concentrationen (c'_{12}) und (c'_{12}) in der aus den Gleichungen 113) bis 114) leicht abzuleitenden Beziehung

117) $$(c_{12}) = \frac{(c'_{12})+\nu(c'_{12})}{1+(\nu-1)(c'_{12})},$$

denn es ist

118) $$(c_{12}) = \frac{N'_{12}+\nu\mathfrak{N}'_{12}}{N_0+N'_{12}+\nu\mathfrak{N}'_{12}} = \frac{(N_{12})}{N_0+(N_{12})}.$$

Um eine Verdünnungsgleichung im Ostwald'schen Sinne nach dem Arrhenius'schen Gesetz zu erhalten, muss man also ausser der Dissociation auch die Polymerisation kennen, und die Formeln sind complicirt genug, so daß von einem so einfachen Gesetz, wie dem ursprünglichen Ostwald'schen, gar keine Rede sein kann.

Wir wollen noch den Fall der Hydratisirung betrachten.

Wenn das ursprüngliche Elektrolyt sich vollständig hydratisirt und dann in die Ionen zerfällt, die gleicherweise hydratisirt erscheinen, ist nichts zu bemerken, die Formeln sind die gleichen wie vorher. Zu beachten ist aber, dass die ursprüngliche Concentration des Elektrolytes (c_{12}) anders zu berechnen ist als ohne Hydratisirung, da das Lösungsmittel von seinen ursprünglichen Molekeln eine Anzahl an den Elektrolyt abgegeben hat. Verbindet sich eine Molekel des Elektrolyts mit μ Molekeln des Lösungsmittels und nennen wir (N_0) die ohne Hydratisirung in der Volumeneinheit enthalten sein würdende Zahl Molekeln dieses Mittels, (N'_0) die nach der Hydratisirung vorhandene, so wäre

119) $$(N'_0) = (N_0) - \mu(N_{12}),$$

somit die Anfangsconcentration nach der Hydratisirung

120) $$(c'_{12}) = \frac{(N_{12})}{(N'_0)+(N_{12})} = \frac{(N_{12})}{(N_0)+(N_{12})(1-\mu)} = \frac{(c_{12})}{1-\mu(c_{12})}.$$

Für $\mu = 1$ hätte man, wie für unendliche Verdünnung, $(c'_{12}) = \frac{(N_{12})}{(N_0)}$, sonst wäre, wenn man dieses (c'_{12}) mit $(\overline{c_{12}})$ bezeichnet, da μ wohl mindestens 1 beträgt,

121) $$(c'_{12}) > (\overline{c_{12}}).$$

Wenn man also, wie es stets geschieht, nur mit (c_{12}) rechnet statt mit (c'_{12}), so nimmt man die wahre Concentration ohne Hydratisirung immer zu gross an, mit Hydratisirung immer zu klein, und die so begangenen Fehler steigen mit wachsender Concentration. Allgemein hat man

122) $$\frac{1}{(c'_{12})} = \frac{1}{(\overline{c_{12}})} + (1-\mu).$$

1. Die Ionen als solche sollen sich nicht hydratisiren, sondern in Folge Hydratisirung des Elektrolyts hydratisirt sein. Nun ist für ein binäres Elektrolyt die einfachste Form der Ostwald'schen Gleichung die unter Gleichung 29) gegebene. Wir hätten also

123) $$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = [1+(c'_{12})\alpha][1-\mu(c_{12})]\frac{K}{(c_{12})} = \frac{1+(c_{12})(\alpha-\mu)}{(c_{12})}K$$
$$= [1+(c'_{12})\alpha][1+(1-\mu)(\overline{c_{12}})]\frac{K}{(\overline{c_{12}})}$$

und für hohe Verdünnung

124) $$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{K}{(\overline{c_{12}})}[1+(\alpha+1-\mu)(\overline{c_{12}})] = \frac{K}{(\overline{c_{12}})} + (\alpha+1-\mu)K.$$

In der Ostwald'schen Gleichung fehlt das zweite Glied, das nur von selbst fortfällt, wenn Hydratisirung mit $1+\alpha$ Molekeln Lösungsmittel stattfindet, sonst aber sich vom ersten Gliede subtrahirt. Wenn μ und α von der Verdünnung nicht abhängen, ist dieses zweite Glied nur von Temperatur und Druck bestimmt. Jedenfalls aber ist die Grösse $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ bei Hydratisirung weniger variabel als allein die Verdünnung, da sie nicht dieser Verdünnung selbst proportional ist, sondern noch eine Constante hinzukommt. Bekanntlich sprechen alle Erfahrungen für solche geringere Variabilität.

2. Es möge das Elektrolyt sich vor der Dissociation wie früher vollständig mit μ Molekeln des Lösungsmittels hydratisiren, dann soll es sich in hydratisirte Ionen dissociiren und diese sollen sich jedes noch für sich besonders mit ν_1 und ν_2 Molekeln Lösungsmittel hydratisiren, etwa wie nach Herrn F. Kohlrausch und in allgemeinerer Fassung.

Wir haben für ein binäres Elektrolyt, indem der Index 0 auf das Lösungsmittel bezogen wird,

125) $$(\overline{R}log\,c_0 - \varphi_0)\,\delta N_0 + (\overline{R}log\,c_{12} - \varphi_{12})\,\delta N_{12} + (\overline{R}log\,c_1 - \varphi_1)\,\delta N_1 + (\overline{R}\,log\,c_2 - \varphi_2)\,\delta N_2 = 0.$$

In dieser Gleichung nun muss sein

126) $$\delta N_0 = -(\nu_1\,\delta N_1 + \nu_2\,\delta N_2),$$
$$\delta N_1 = -n_1\,\delta N_{12}, \quad \delta N_2 = -n_2\,\delta N_{12}.$$

Also haben wir

127) $$c_{12}^{-1}\,c_1^{n_1}\,c_2^{n_2} = K\,c_0^{n_1\nu_1 + n_2\nu_2}.$$

Es gelten nun nach Hydratisirung des Elektrolyts und vor Beginn der Dissociation die Gleichungen 119) bis 121). Sodann haben wir

128) $$\begin{cases} N_{12} = (N_{12})(1-\alpha), \quad N_1 = (N_{12})n_1\alpha_1, \quad N_2 = (N_{12})n_2\alpha; \\ N_0 = (N_0') - (\nu_1 N_1 + \nu_2 N_2) = (N_0') - (N_{12})(\nu_1 n_1 + \nu_2 n_2)\alpha \\ \qquad = (N_0) - [\mu + (\nu_1 n_1 + n_2\nu_2)\alpha](N_{12}). \end{cases}$$

Setzen wir zur Abkürzung

129) $$\nu_1 n_1 + n_2\nu_2 = \zeta, \quad n_1 + n_2 = k,$$

so wird also

130) $$N_0 + N_{12} + N_1 + N_2 = (N_0) + (N_{12})\,[1 - \mu + (k - \zeta - 1)\,\alpha]$$
$$= [(N_0) + (N_{12})\,(1-\mu)]\,[1 + (c_{12}')\,(k - \zeta - 1)\,\alpha]$$

und

131) $$\begin{cases} c_0 = \dfrac{(c_0') - \zeta\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}, & c_{12} = \dfrac{(1-\alpha)\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}, \\ c_1 = \dfrac{n_1\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}, & c_2 = \dfrac{n_2\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}. \end{cases}$$

Der Werth von (c_{12}') ist gegeben durch die Gleichung unter 120), c_0' ist demnach

132) $$(c_0') = 1 - (c_{12}') = \frac{1 - (1+\mu)\,(c_{12})}{1 - \mu\,(c_{12})}.$$

Es sind also alle erforderlichen Grössen bestimmt und wir haben als Dissociationsgleichung

133_1) $$n_1^{n_1}\,n_2^{n_2}\,\frac{\alpha^k}{1-\alpha} = \left(\frac{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}{(c_{12}')}\right)^{k-1} \left(\frac{c_0' - \zeta\,\alpha\,(c_{12}')}{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}\right)^{\zeta} K,$$

oder

133_2) $$n_1^{n_1}\,n_2^{n_2}\,\frac{\alpha^k}{1-\alpha} = \left(\frac{1 - (1+\zeta\,\alpha)\,(c_{12}')}{(c_{12}')}\right)^{\zeta} \left(\frac{1 + (c_{12}')\,(k-\zeta-1)\,\alpha}{(c_{12}')}\right)^{k-\zeta-1} K,$$

oder

$$133_3)\quad \begin{cases} n_1^{n_1} n_2^{n_2} \dfrac{\alpha^k}{1-\alpha} = K\left(\dfrac{1}{(c_{12})} - \mu - 1 - \xi\alpha\right)^{\xi} \\ \left(\dfrac{1}{(c_{12})} - \mu + (k-\xi-1)\alpha\right)^{k-\xi-1}. \end{cases}$$

Für stark verdünnte Lösungen macht sich der Einfluss der Hydratisirung nur in der Berechnung der Grösse $c_{12}'^{k-1}$ geltend, die nachträgliche Hydratisirung der Ionen kommt alsdann nicht in Betracht (vgl. auch S. 547).

Zuletzt noch den Fall der Hydrolyse. Dieser erledigt sich einfach, wenn, was wir voraussetzen, die Dissociationen der Producte dieser Hydrolyse von einander unabhängig vor sich gehen. Wir haben für jedes Product eine Dissociationsgleichung gewöhnlicher Art und nur die Concentrationen sind besonders zu berechnen. Wenn wir die Producte und ihre Ionen durch Accente von einander unterscheiden, ist für binäre Elektrolyte

$$134)\quad (N_0') = (N_0) - (N_{12});\quad N_{12}' = (N_{12})(1-\alpha'),$$
$$N_{12}'' = (N_{12})(1-\alpha'');$$

$$135)\quad \begin{cases} N_1' = (N_{12})\, n_1'\, \alpha', \quad N_2' = (N_{12})\, n_2'\, \alpha'; \\ N_1'' = (N_{12})\, n_1''\, \alpha'', \quad N_2'' = (N_{12})\, n_2''\, \alpha''. \end{cases}$$

$$136)\quad N = (N_0) - (N_{12}) + (N_{12})[2 + (k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']$$
$$= (N_0) + (N_{12}) + (N_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha''].$$

$$137)\quad k' = n_1' + n_2',\quad k'' = n_1'' + n_2''.$$

Hieraus folgt:

$$138)\quad \begin{cases} c_{12}' = \dfrac{(c_{12})(1-\alpha')}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_1' = \dfrac{(c_{12})\, n_1'\, \alpha'}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_2' = \dfrac{(c_{12})\, n_2'\, \alpha'}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}; \end{cases}$$

$$139)\quad \begin{cases} c_{12}'' = \dfrac{(c_{12})(1-\alpha'')}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_1'' = \dfrac{(c_{12})\, n_1''\, \alpha''}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \\ c_2'' = \dfrac{(c_{12})\, n_2''\, \alpha''}{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}, \end{cases}$$

und als Gleichgewichtsbedingungen

$$140)\quad n_1'^{n_1'} n_2'^{n_2'} \frac{\alpha'^{k'}}{1-\alpha'} = \left(\frac{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}{(c_{12})}\right)^{k'-1} K',$$

$$141)\quad n_1''^{n_1''} n_2''^{n_2''} \frac{\alpha''^{k''}}{1-\alpha''} = \left(\frac{1 + (c_{12})[(k'-1)\alpha' + (k''-1)\alpha'']}{(c_{12})}\right)^{k''-1} K'',$$

während zugleich im Sinne des Arrhenius'schen Gesetzes sein würde

142) $$\alpha' + \alpha'' = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Bei hinreichend starker Verdünnung werden die beiden Dissociationsgleichungen von einander unabhängig, das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz ist dann eine Combination beider Gleichungen gemäss Gleich. 142), worüber nichts besonderes zu bemerken ist.

In ähnlicher Weise sind irgend welche andere Fälle zu behandeln. Es hat nur analytische, nicht sachliche Schwierigkeiten, die Formeln aufzustellen. Man sieht aber: erstens, dass es ein allgemeines Verdünnungsgesetz gar nicht giebt, sondern nur besondere Verdünnungsgesetze, wenn man Gleichungen, die immer nur für besondere Verhältnisse passen, als Gesetze bezeichnen will. Es handelt sich einfach um Anwendung der Planck'schen Dissociations- (bzw. Polymerisations-)Theorie für jeden besonderen Gleichgewichtsfall auf die Arrhenius'sche Formel. Zweitens lehren die Betrachtungen, wie an Stelle der üblichen ungenauen Formeln die strengen Beziehungen abzuleiten sind.

Dieses musste zur richtigen Würdigung des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes vorausgeschickt werden, da aus der Uebereinstimmung oder Nichtübereinstimmung dieses Gesetzes mit der Erfahrung ganz unzutreffende Folgerungen auf den Werth der Theorie gezogen sind.

Fast zu derselben Zeit mit Herrn Ostwald hat Herr Planck[1]) das gleiche Problem behandelt. Er geht von der Dissociationsgleichung für einwerthige binäre Lösungen aus, also von der unter 15) gegebenen Formel

143) $$\frac{c_1^2}{c_{12}} = K.$$

Indem er dann setzt

144) $$c_{12} + c_1 = c,$$

erhält er

145) $$\frac{c_1}{c} = \frac{N_1}{N_{12} + N_1} = \frac{K}{2c}\left(\sqrt{1 + \frac{4c}{K}} - 1\right).$$

c soll bekannt sein. Das trifft auch zu, wenn eben der Dissociationsgrad α bekannt ist, denn man hat nach den Formeln unter 18)

146) $$c = \frac{1}{1+\alpha}.$$

Handelt es sich jedoch um die Bestimmung von α und Verbindung mit dem Arrhenius'schen Gesetze, so muss die Entwickelung weiter ge-

[1]) Wied. Ann. 34, 144 (1888). Ich beziehe mich jedoch auf die Vorlesungen über Thermodynamik, 1. Aufl., S. 231 (1905).

führt werden, und man gelangt dann zu den hier mitgeteilten Gleichungen.

Gleichfalls von der Dissociationstheorie geht Jahn aus[1]). Seine Hauptformel für einwerthige Elektrolyte

147) $$\frac{N_{12}}{N_1^2}(N_0 + N_{12} + 2N_1) = Const$$

ist noch streng und entspricht der obigen Planck'schen Gleichung. Nun wird aber erst $N_{12} + 2N_1$ gegen N_0 vernachlässigt, wodurch erhalten wird

148) $$\frac{N_{12}}{N_1^2} N_0 = Const.$$

Sodann wird

149) $$N_0 = \beta\varphi(N_{12} + N_1) = \beta\varphi(N_{12})$$

angenommen, wo β eine Constante bedeutet, und da nach Herrn Arrhenius ist

150) $$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \quad \text{d. h.} \frac{(N_{12}) - N_{12}}{(N_{12})} = \frac{\lambda}{\lambda_\infty},$$

also

151) $$N_{12} = (N_{12} + N_1)\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right) = (N_{12})\left(1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right),$$

152) $$N_1 = (N_{12}) - N_{12} = (N_{12})\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$$

ist, so bekommt man durch Einsetzen in die Gleichung 148) in der That die Ostwald'sche Gleichung. Aber erstens sind die Vernachlässigungen nicht immer zulässig und auch nicht nöthig, zweitens bedeutet die Annahme unter 149), daß N_0 von der Anwesenheit des Elektrolyts gar nicht abhängen soll, denn N_{12} ist nichts anderes als proportional $\frac{1}{\varphi}$.

Dieses führt auf eine weitere Bemerkung hinsichtlich der Ostwald'schen Gleichung. Diese Gleichung hängt unmittelbar ab nicht von der ursprünglichen Verdünnung, sondern von der ursprünglichen Molecularconcentration (c_{12}). Nehmen wir den einfachen Fall eines binären Elektrolyts ohne Polymerisation noch Hydratation, so wäre

153) $$(c_{12}) = \frac{(N_{12})}{N_0 + (N_{12})}.$$

Die Molekelnzahlen beziehen sich sämmtlich auf Volumeneinheit der Lösung, und zwar im Zustande nach der Dissociation, wenn auch

[1]) Grundzüge der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 148 ff. (1905).

(N_{12}) die Molekelnzahl des noch undissociirt gedachten Elektrolyts bedeutet. Wir haben nun nach Formel 24) auf S. 580

$$154) \qquad (N_{12}) = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2} \eta = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2} \frac{1}{\varphi}.$$

Ferner ist, wenn m_0, M_0 Moleculargewicht und Masse des Lösungsmittels, M, s Masse und Dichte der Lösung bedeuten,

$$155) \qquad N_0 = \frac{s}{m_0} \frac{M_0}{M} = \frac{s}{m_0} \left(1 - \frac{P}{100}\right),$$

woselbst noch P den Gehalt der Lösung an Elektrolyt in Gewichtsprocenten feststellt. Hiernach haben wir

$$156_1) \quad (c_{12}) = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2} \frac{1}{\varphi} \frac{1}{\frac{s}{m_0}\left(1 - \frac{P}{100}\right) + \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2} \frac{1}{\varphi}}.$$

Allgemein wird die Veränderlichkeit des dritten Bruchfactors ausser Acht gelassen, was aber nur für hochverdünnte Lösungen zulässig sein dürfte. Da man hat (S. 535)

$$157) \qquad \eta = \frac{1}{\varphi} = \frac{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2}{2} \frac{Ps}{100\, m},$$

woselbst m das Moleculargewicht des frei gedachten Elektrolytes bedeutet, so wird auch

$$156_2) \qquad (c_{12}) = \frac{2}{n_1 \varepsilon_1 + n_2 \varepsilon_2} \frac{1}{\varphi} \frac{1}{s} \frac{1}{\frac{1}{m_0} + \frac{P}{100}\left(\frac{1}{m} - \frac{1}{m_0}\right)}.$$

Für Lösungen, deren Elektrolyt das gleiche Moleculargewicht besitzt wie das Lösungsmittel, ist hiernach (c_{12}) umgekehrt proportional der Verdünnung und der Dichte der Lösung.

Wie man die entsprechenden Concentrationen für Lösungen mit Polymerisation und mit Hydratation berechnet, ist schon angegeben. Aber selten sind wir im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft in der Lage, die Concentrationen auch nur für einfache Fälle zu ermitteln, da von den zu ihrer Ableitung erforderlichen Grössen bald die eine, bald die andere Grösse sich nicht festgestellt findet.

Nachdem aber dargelegt ist, wie die Ostwald'sche Gleichung aufzufassen ist und in welcher Weise sie zu Berechnungen dienen sollte, gehen wir zu ihrer bis jetzt erfolgten zahlenmässigen Prüfung über, obwohl eine solche Prüfung, dem obigen zu Folge nur positiv in Bezug auf sie und das Arrhenius'sche Gesetz von Bedeutung sein kann, nicht negativ, und obwohl auch hier die Grundlagen eigentlich fehlen.

c) Das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz, Verhältniss zur Erfahrung. Gleichungen von Rudolphi, van 't Hoff, Kohlrausch u. A.

Herr Ostwald[1]) selbst hat sein Gesetz geprüft. Ich gebe die von ihm ermittelten, klassisch gewordenen Zahlen wieder. Sie beziehen sich auf organische Säuren als Elektrolyte in Wasser.

	Essigsäure		Angelicasäure	
$10^{-3}\,v$	λ	$\frac{10^4\,\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = K,$ $\left(\alpha = \frac{\lambda}{360}\right)$	λ	$\frac{10^4\,\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = K,$ $\left(\alpha = \frac{\lambda}{350}\right)$
4	2,566	0,1277	—	—
8	3,663	0,1306	—	—
16	5,184	0,1315	—	—
32	7,271	0,1289	13,98	0,519
64	10,24	0,1298	19,48	0,511
128	14,36	0,1292	27,36	0,522
256	20,13	0,1292	37,95	0,514
512	28,13	0,1295	52,46	0,512
1024	39,28	0,1305	71,88	0,519
2048	—	—	97,21	0,521

	α-Chlorisocrotonsäure		o-Oxysalicylsäure (1 : 2 : 3)	
$10^{-3}\,v$	λ	$\frac{10^4\,\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = K,$ $\left(\alpha = \frac{\lambda}{360}\right)$		$\frac{10^4\,\alpha^2}{(1-\alpha)\,v} = K,$ $\left(\alpha = \frac{\lambda}{350}\right)$
4	—	—	—	—
8	—	—	—	—
16	52,33	15,42	—	—
32	71,58	15,37	—	—
64	96,48	15,31	84,06	11,85
128	127,9	15,25	112,3	11,82
256	166,1	15,37	146,7	11,78
512	208,5	15,47	186,4	11,77
1024	252,1	15,30	227,9	11,88
2048	—	—	260,2	11,86

„Die letzte Spalte" (je die dritte für jedes Elektrolyt), sagt Herr Ostwald mit Recht, „weist eine Constanz auf, welche jeden Gedanken an eine zufällige Anpassung der Formel unmöglich macht." Ab-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 278 (1888).

weichungen von seinem Gesetz hat Herr Ostwald selbst schon in seiner ersten Arbeit hierüber vorgesehen, worauf ich später zurückkomme.

Zu gleich günstigen Ergebnissen sind die Herren van 't Hoff und Reicher[1]) für wässerige Lösungen einiger anderer organischer Säuren (Buttersäure, Benzoësäure, Ameisensäure, Monochloressigsäure) gelangt, und es muss hervorgehoben werden, dass es sich, wie übrigens ebenfalls bei Herrn Ostwald, auch um stärkere Elektrolyte handelte.

Es folgten dann weitere ausgedehnte Untersuchungen des Herrn Ostwald[2]), abermals in wässerigen Lösungen organischer Säuren, und zwar an mehr als 215 solcher Säuren. Auf die Einzelheiten dieser in ihren Folgen sehr wichtigen Untersuchungen komme ich in dem nächsten Abschnitt noch zu sprechen. Hier habe ich nur hervorzuheben, was das Verdünnungsgesetz selbst betrifft. In mehr als der Hälfte aller Fälle findet es sich innerhalb der Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 8$ bis $10^{-3}\varphi = 1024$ bestätigt. In etwa einem Drittel aller Fälle zeigt sich die Grösse $K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\varphi}$, $\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ als mit wachsender Verdünnung φ regelmässig abnehmend. Ich führe nur einige Beispiele an. Die Bestimmungen beziehen sich auf 25° C. und geben 100 K.

$10^{-3}\varphi$	Ameisensäure HCOOH	Rhodanessigsäure $CH_2(SCN)COOH$	Isocrotonsäure CHCOOH
8	0,0214	—	0,003 47
16	0,0210	—	0,003 38
32	0,0206	0,267	0,003 32
64	0,0203	0,268	0,003 09
128	0,0200	0,258	0,002 97
256	0,0198	0,255	0,002 87
512	0,0197	0,250	0,002 82
1024	0,0195	0,247	0,002 80
λ_∞	376	362	357

$10^{-3}\varphi$	Akrylsäure C_2H_3COOH	α-Thiophensäure C_4H_3SCOOH	Bromamidobenzolsulfosäure (1 : 3 : 4)	
			$10^{-3}\varphi$	100 K
8	0,005 58	—	—	—
16	0,005 60	—	—	—
32	0,005 50	—	—	—
64	0,005 27	0,0254	73,5	1,49
128	0,005 18	0,0251	147	1,20
256	0,005 16	0,0248	294	0,95
512	0,005 09	0,0241	588	0,73
1024	0,005 06	0,0229	1176	0,59
λ_∞	360	359	354	

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 777 (1888). — [2]) Ibid. 3, 170, 241, 369 (1889).

In mehr als dem zehnten Theil aller Fälle wächst umgekehrt K mit steigendem φ, in einigen weiteren Fällen nimmt diese Grösse erst ab. um dann zuzunehmen, in einigen anderen steigt sie erst, um dann zu fallen. Auch hierfür lasse ich einige Beispiele folgen. Wir bekommen für $100\,K$

$10^{-3}\,\varphi$	Diglykolsäure $(CH_2COOH)_2O$	Thiodiglykols. $(CH_2COOH)_2S$	Dithiodiglykols. $(CH_2COOH)_2S_2$	Mesakonsäure $C_3H_4(COOH)_2$
16	—	—	—	—
32	—	0,0485	0,0680	0,0704
64	0,108	0,0488	0,0685	0,0790
128	0,110	0,0504	0,0702	0,0788
256	0,111	0,0518	0,0731	0,0788
512	0,128	0,0538	0,0756	0,0798
1024	0,135	0,0592	0,0874	0,0856
2048	0,190	0,0698	0,1158	0,0948
λ_∞	356	358	358	355

$10^{-3}\,\varphi$	Thiacetsäure CH_3COSH	Methylsalicylsäure $C_6H_4OCH_3COOH$	Trichlormilchsäure $CCl_3CHOHCOOH$
16	0,0462	—	—
32	0,0470	0,008 00	0,482
64	0,0478	0,008 24	0,470
128	0,0480	0,008 31	0,456
256	0,0464	0,008 22	0,453
512	0,0460	0,008 06	0,461
1024	0,0446	0,008 06	0,466
2048	—	—	—
λ_∞	365	355	356

In einzelnen Fällen wird sich hier und im obigen der Gang zum Theil durch Vernachlässigung der Abhängigkeit von der Dichte erklären. wie bei Ameisensäure und Mesakonsäure. Endlich ist noch zu erwähnen, dass bei manchen Elektrolyten gerade bei der höchsten Verdünnung die Grösse K ein plötzliches Ansteigen zeigt. So insbesondere bei den Weinsäuren und der Traubensäure, sodann bei der Fumarsäure, Brenzschleimsäure u. a. m. Ueberhaupt ist diese Erscheinung weit häufiger als die umgekehrte.

Insgesammt aber beweisen schon diese Versuche des Urhebers des Verdünnungsgesetzes selbst, dass auch bei den wässerigen Lösungen organischer Säuren neben vielen Bestätigungen des Gesetzes doch auch unzweifelhafte Widersprüche gegen dasselbe vorhanden sind, wenn auch der Bestätigungen sich mehr finden sollten als der Widersprüche. Und letztere liegen nach allen Richtungen, indem, wie bemerkt und

durch Beispiele erhärtet ist, alle Möglichkeiten sich auch als vertreten erweisen, was auch dem Gesetze selbst entspricht.

Betrachten wir nämlich K als Function von φ, so giebt das Ostwald'sche Gesetz

$$1) \qquad \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial \varphi} = \frac{2\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda}\left(\frac{1}{\lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial \varphi} - \frac{1}{\lambda_\infty}\frac{\partial \lambda_\infty}{\partial \varphi}\right) - \frac{1}{\varphi}$$

oder

$$2) \qquad \frac{1}{K}\frac{\partial K}{\partial \varphi} = \frac{2\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda}\frac{1}{\lambda}\frac{\partial \lambda}{\partial \varphi} - \frac{1}{\varphi}.$$

Wächst, wie in der Regel, λ mit φ, so ist $\frac{\partial \lambda}{\partial \varphi}$ positiv, also auch das erste Glied auf der rechten Seite positiv. Das zweite Glied aber ist negativ, so dass sich nichts in Bezug auf das Zeichen von $\frac{\partial K}{\partial \varphi}$ voraussagen lässt. Nur in den seltenen Fällen, dass λ mit wachsendem φ abnimmt, sollte K stetig im Betrage sinken.

Zu ganz entsprechenden Ergebnissen für organische Säuren ist Herr Bethmann[1]) gelangt, ferner Herr Bader[2]) für Phenole und ihre Substitutionsproducte, für Cyanamidverbindungen und Carbonsäuren, Herr Walden[3]) für eine Reihe organischer Säuren, Herr Ebersbach[4]) gleichfalls für organische Säuren, Herr Bredig[5]) und die Herren Goldschmidt und Salcher[6]) für organische Basen und viele Andere. Einzelnes anzuführen, darf ich hier unterlassen, es ergiebt sich immer das Nämliche, dass für eine recht grosse Zahl von organischen Elektrolyten das Ostwald'sche Gesetz zureicht, für andere aber nicht.

Aehnlich verhält es sich mit den wässerigen Lösungen anorganischer Elektrolyte. Für diese will ich einige Neurechnungen ausführen, nachdem uns die letzten Untersuchungen des Herrn F. Kohlrausch für eine Reihe solcher Elektrolyte die Leitfähigkeiten mit grosser Genauigkeit kennen gelehrt haben. Ich wähle dazu ein ein- und einwerthiges, ein ein- und zweiwerthiges und ein zwei- und zweiwertiges Elektrolyt. (Siehe die Tabelle auf folgender Seite.)

Bei allen drei Elektrolyten nimmt mit wachsender Verdünnung K stetig ab, und zwar dauert die Abnahme bis zur höchsten Verdünnung, so dass Constanz oder wenigstens Wechsel des Ganges in keinem Falle eintritt. Ferner ist die Abnahme im Ganzen sehr bedeutend. Bei KCl sinkt die Constante von $10^{-3}\varphi = 1$ bis $10^{-3}\varphi = 10000$ auf $^1/_{200}$ ihres Ausgangswerthes, bei $Pb(NO_3)_2$ und $MgSO_4$ auf $^1/_{40}$. Selbst von $10^{-3}\varphi = 1000$ bis $10^{-3}\varphi = 10000$ geht sie bei allen drei Salzen noch auf $^1/_4$ bis $^1/_3$ ihres Werthes herab. Ganz dasselbe findet sich bei

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **5**, 385 (1890). — [2]) Ibid. **6**, 289 (1890). — [3]) Ibid. **8**, 433 (1891); **10**, 563 und 638 (1892). — [4]) Ibid. **11**, 609 (1893). — [5]) Ibid. **13**, 291 (1894). — [6]) Ibid. **29**, 89 (1899).

$10^{-3}\,v$	KCl, $\lambda_\infty = 130{,}10$		$Pb(NO_3)_2$, $\lambda_\infty = 123{,}30$		$MgSO_4$, $\lambda_\infty = 114{,}58$	
	λ_{18}	K_{18}	λ_{18}	K_{18}	λ_{18}	K_{18}
1	98,27	2,333	42,02	0,1762	28,91	0,0852
2	102,41	1,457	53,21	0,1638	—	—
5	107,96	0,809	67,36	0,1316	43,19	0,0467
10	112,03	0,534	77,27	0,1052	49,68	0,0332
20	115,75	0,359	86,38	0,0819	56,92	0,0245
50	119,96	0,218	97,01	0,0581	67,68	0,0170
100	122,43	0,150	103,55	0,0430	76,21	0,0132
200	124,41	0,105	108,68	0,0328	84,53	0,0104
500	126,31	0,065	113,54	0,0214	94,14	0,0076
1000	127,34	0,045	116,13	0,0153	99,89	0,0059
2000	128,11	0,032	118,08	0,0106	104,21	0,0045
5000	128,77	0,019	119,94	0,0069	108,07	0,0031
10 000	129,07	0,012	120,73	0,0046	109,90	0,0023

einer grossen Menge anderer Salze. Es ist gar nicht nöthig, hierfür Belege beizubringen, nach den Angaben für die drei genannten Salze und der Vergleichung der Leitfähigkeiten dieser drei Salze mit den Leitfähigkeiten anderer Salze. Gleichwohl wird es auch anorganische Elektrolyte geben, die dem Ostwald'schen Gesetz entsprechen; es werden das namentlich diejenigen sein, die eine starke Veränderlichkeit der Leitfähigkeit mit wachsender Verdünnung aufweisen.

Die Herren Noyes und Coolidge[1]) haben das Ostwald'sche Gesetz für Natriumchlorid und Kaliumchlorid auch in höheren Temperaturen geprüft. Ich werde ihre Ergebnisse später mittheilen. Sie sind für die genannte Formel qualitativ insofern günstig, als eine Ausgleichung sich ermöglichen ließ, durch die ein Wechsel in den Zeichen der Abweichungen zwischen der beobachteten Leitfähigkeit und der nach der Formel berechneten herbeigeführt werden konnte. Quantitativ aber müssen sie als ungünstig bezeichnet werden, da die Abweichungen bis zu drei und mehr Procent der betreffenden Grösse gingen, obwohl anscheinend in der Formel nicht allein das K, sondern auch das λ_∞ als Unbekannte behandelt wurde, so dass die Ausgleichung sich auf eine Formel mit zwei Constanten erstreckte, während die Zahl der Fälle bei jeder Temperatur überhaupt nur vier betrug.

Von Lösungen in anderen Lösungsmitteln als Wasser seien wieder vor Allem die von Herrn Walden[2]) in Schwefeldioxyd untersuchten erwähnt. Da aus den Beobachtungen selbst hinreichend sichere Werte für λ_∞ nicht entnommen werden konnten, wurde die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 369 (1903). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 172 (1902).

Ostwald'sche Formel selbst zu deren Ableitung benutzt. Sie giebt aus zwei Werthepaaren λ_1, φ_1; λ_2, φ_2

$$3) \qquad \lambda_\infty = \lambda_1 \lambda_2 \frac{\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\lambda_1 - \lambda_2}{\frac{\varphi_2}{\varphi_1}\lambda_1^2 - \lambda_2^2}.$$

Für diese beiden Werthepaare ist hiernach die Grösse K von vornherein als gleich angesetzt. Dadurch muss, wie in der vorgenannten Untersuchung, die Kritik der Formel etwas günstiger ausfallen, als es sonst wohl der Fall sein möchte. Die Ergebnisse sind folgende. Sie beziehen sich auf 0° C.

	Elektrolyte						
$10^{-3}\varphi$	KJ	$N(CH_3)_4Br$	$N(CH_3)_4J$	$N(C_2H_5)_2H_2Cl$	$N(C_2H_5)_3HCl$	$N(C_2H_5)_4J$	$N(C_7H_7)H_3Cl$
	$10^6 K$						
8	128	57 230	—	4620	17 900	—	1820
16	—	—	21 200	—	—	30 700	—
32	457	16 300	13 700	1540	6 400	20 500	960
64	—	—	11 200	—	—	15 500	—
128	273	9 070	9 650	1030	5 100	12 700	780
256	—	—	15 300	—	—	13 700	—
512	256	6 930	21 200	990	17 900	13 700	850
1024	—	—	—	—	—	30 700	—
2048	128	57 230	—	4620	—	—	1820

Die Unstetigkeit im Gange der Grösse K ist eine Folge der aufgezwungenen Berechnungsweise. Bei den Verdünnungen, für welche die Formel keine Anwendung zur Ermittelung von λ_∞ gefunden hat, nimmt K mit steigender Verdünnung im Allgemeinen ab. Ausserdem sind die Differenzen zwischen den verschiedenen Werthen von K bei gleichem Elektrolyt doch recht erheblich. Es passt das Gesetz für keinen dieser Elektrolyte. Zu diesem Schlusse kommt auch Herr Walden. Er verstärkt ihn noch dadurch, daß er mit den Werthepaaren von φ, λ, die zur Berechnung von λ_∞ dienen, wechselt und nachweist, dass auch dann eine nur einigermassen befriedigende Constanz der Beträge für K nicht zu erzielen ist, selbst dann nicht, wenn das Gebiet, für welches das Gesetz gelten soll, gehörig eingeengt wird.

Für Lösungen in Wasser-Aethylalkoholgemischen führe ich die Berechnungen des Herrn Roth[1]) für Kaliumchlorid an. Die Procente Alkohol sind Gewichtsprocente, die Zahlen für λ_∞ sind aus den Beobachtungen erschlossen. Die Temperatur war 18° C.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 221 (1903).

$10^{-3}\varphi$	Lösungsmittel		
	H_2O $\lambda_\infty = 130{,}10$	H_2O + 8,00 Proc. Alk. $\lambda_\infty = 99{,}86$	H_2O + 20,30 Proc. Alk. $\lambda_\infty = 68{,}00$
	K		
30	0,2885	0,2415	0,2098
60	0,1976	0,1579	0,1312
90	0,1592	0,1239	0,1003
120	0,1365	0,1047	0,0831
150	0,1213	0,0919	0,0719
180	0,1102	0,0826	0,0640
300	0,0842	0,0617	0,0464
600	0,0588	0,0420	0,0303

Zu demselben Ergebniss für Kaliumchlorid und Natriumchlorid ist auch Herr Schapire[1]) gelangt. In allen Lösungen (die Alkoholgehalte gingen dabei bis zu 33,2 Proc.), von $10^{-3}\varphi = 30$ bis $10^{-3}\varphi = 900$, fällt die Grösse K durchschnittlich auf den siebenten Theil ihres Werthes bei $10^{-3}\varphi = 30$. Das entspricht völlig den Ergebnissen für rein wässerige Lösungen. Ausserdem zeigt sich, dass K in verschiedenen Lösungsmitteln nicht den gleichen Wert hat, was, wie früher bemerkt, stattfinden müsste, wenn die Ableitung der Ostwald'schen Formel ohne Rücksichtnahme auf das Lösungsmittel zulässig wäre.

Endlich erwähne ich noch einige Beobachtungen des Herrn Zanninovich-Tessarin[2]) in Ameisensäure als Lösungsmittel, λ_∞ ist, wie von Herrn Walden, aus der Formel selbst abgeleitet. Die Temperatur ist wahrscheinlich 25° C.

$10^{-3}\varphi$	KCl			NaCl		
	λ	α	K	λ	α	K
32	40,7	0,659	0,0398	37,4	0,787	0,0908
64	43,5	0,716	0,0282	39,4	0,829	0,0644
128	48,7	0,802	0,0259	41,2	0,866	0,0437
256	54,4	0,892	0,0298	44,0	0,925	0,0446
512	57,3	0,943	0,0373	45,6	0,960	0,0450
∞	60,8	—	—	47,5	—	—

Auch diese Ergebnisse sind nicht günstig für die Ostwald'sche Formel, namentlich nicht die aus Chlornatriumlösungen. Zugleich mache ich darauf aufmerksam, dass die Grösse K für Chlorkalium hier bei

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. **49**, 538 (1904). — [2]) Ibid. **19**, 222 (1896).

$10^{-3}\varphi = 30$ nur etwa $^1/_7$ von der Grösse besitzt, die ihr in Wasser zukommt, dann aber freilich dieser Grösse sich rasch nähert.

Von mehreren Seiten hat man vermuthet, dass das Ostwald'sche Gesetz darum versagte, weil für λ_∞ unzutreffende Zahlen angenommen seien. Diese Vermuthung wird in einigen Fällen zutreffen, da ja, wie bemerkt, λ_∞ immer durch Extrapolation der Beobachtungen ermittelt werden muss. Aber dass allgemein durch geeignete Wahl des Betrages für λ_∞ das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz nicht der Erfahrung angepasst werden kann, zeigen ja die Fälle, in denen λ_∞ aus diesem Gesetze selbst abgeleitet wird, und gleichwohl K sich nicht als Constante ergiebt, wofür mehrere Beispiele angeführt sind. Gegenwärtig darf man wohl die Behauptung aufstellen, dass das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz sogar einen geringeren Geltungsbereich besitzt als das Arrhenius'sche Dissociationsgesetz. Und der Grund dafür liegt eben darin, dass dieses Gesetz schon als Gleichung für die Dissociation α nicht zutrifft, also auch da versagen muss, wo das Arrhenius'sche Gesetz noch Geltung zeigt. Gleichwohl ist die Ostwald'sche Entdeckung von grösstem Werth für die Wissenschaft geworden, denn sie hat eine Menge von Untersuchungen veranlasst, die sonst kaum vorgenommen worden wären und zu Ueberlegungen und Entwickelungen geführt, die von bleibender Bedeutung sind. Allerdings hat sie aber den Nachtheil gehabt, dass sie die Untersuchungen in ganz bestimmte Bahnen gelenkt hat. Da das Ostwald'sche Gesetz keine anderen Grössen enthält als Leitfähigkeit und Verdünnung, sind auch in der Regel keine anderen bestimmt worden. Gesetze, die noch andere Grössen enthalten, zu prüfen, ist also nur in einigen wenigen Fällen möglich und man wird einen grossen Theil der Untersuchungen zu wiederholen und zu ergänzen haben.

Nicht ohne Interesse ist es, hervorzuheben, dass die Grösse K des Ostwald'schen Gesetzes — wie zu erwarten — von der Temperatur abhängig ist. Ich führe folgende Ergebnisse, die Herr Euler [1]) u. A., vorher schon Herr Jahn [2]) hierüber erhalten hat, an. Die Zahlen des Herrn Euler gelten für eine Verdünnung von $10^{-3}\varphi = 100$ bis $10^{-3}\varphi = 1000$, die des Herrn Jahn für $10^{-3}\varphi = 4$ bis $10^{-3}\varphi = 128$. Beider Zahlen beziehen sich auf Lösungen in Wasser (s. Tab. a. f. S.):

Man sieht, dass die Zahlen mit wachsender Temperatur in drei Fällen stetig steigen, in fünf anderen Fällen erst steigen und dann sinken und in zwei Fällen stetig sinken Für die genannten Elektrolyte gilt, wie hervorgehoben werden muss, das Ostwald'sche Gesetz mit grosser Genauigkeit und in allen verzeichneten Temperaturen.

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 266 (1896). — [2]) Ibid. 16, 72 (1895).

	Substanz	Temperatur °C. 0	10	20	25	30	35	40	45	50
		$10^7 K$								
Euler	Benzoësäure . . .	605	—	664	669	672	673	672	669	665
	o-Toluylsäure . . .	1450	—	1 290	1 250	1 200	1 155	1 105	1 060	1 010
	Salicylsäure . . .	8530	—	10 350	10 600	10 800	11 000	11 100	11 200	11 300
	m-Oxybenzoësäure	763	—	829	833	833	830	826	820	811
	m-Nitrobenzoësäure	2890	—	3 350	3 400	3 430	3 450	3 470	3 470	3 480
Jahn	Essigsäure	—	179	185	—	187	—	187	—	—
	Propionsäure . . .	—	138	142	—	143	—	141	—	—
	Buttersäure . . .	—	166	169	—	168	—	162	—	—
	Isobuttersäure . .	—	159	162	—	161	—	156	—	—
	Valeriansäure . .	—	184	177	—	167	—	165	—	—

Da man bei binären Elektrolyten für die entstehende Dissociationswärme unter constantem Druck und bezogen auf eine Grammmolekel hat (Bd. 3, 1, S. 98, Gleichung 140_3)

4) $$r = -\frac{\overline{R}}{J}\,\vartheta^2\,\frac{1}{K}\,\frac{dK}{d\vartheta},$$

so ergiebt sich für diese Wärme

5) $$r = \frac{\overline{R}}{J}\,\vartheta^2\,\frac{2\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty - \lambda}\left(\frac{1}{\lambda_\infty}\,\frac{\partial\lambda_\infty}{\partial\vartheta} - \frac{1}{\lambda}\,\frac{\partial\lambda}{\partial\vartheta}\right).$$

Jahn und nach ihm Herr Euler[1]) haben diese Gleichung benutzt, die Grösse r für die genannten Elektrolyte zu berechnen. So findet der erstgenannte bei 18° C. für r in Grammcalorien:

$10^{-3}\,\varphi$	Essigsäure	Propionsäure	Buttersäure	Isobuttersäure	Ameisensäure
1	— 630	— 680	— 104	— 129	— 155
2	— 330	— 240	— 150	— 170	— 160
4	— 331	— 253	— 112	— 111	— 203
8	— 381	— 305	— 131	— 153	— 222
16	— 275	— 285	— 120	— 158	— 149
32	— 428	— 360	— 117	— 160	— 153
64	— 445	— 318	— 165	— 171	— 145
128	— 501	— 307	— 132	— 153	— 200

Alle Zahlen sind negativ, es wird Wärme verbraucht, der Gang mit steigender Verdünnung ist aber auffallend unregelmässig. Die

[1]) Bei Herrn Euler ist die Formel auf S. 268 und 270 dahin zu verbessern, dass der Zahlenfactor 0,508 04 als Nenner $\frac{1}{0{,}508\,04}$ geschrieben wird. Die Zahlen selbst sind richtig gerechnet. In der zweiten Formel auf S. 268 muss es $c_1^{-\nu_1}$ statt c^{ν_1} heissen.

Zahlen für Ameisensäure mögen auch nicht zutreffen, da bei dieser Säure das Ostwald'sche Gesetz versagt. Nach Herrn Euler's Berechnungen wäre r abhängig von der Temperatur, und nähme mit wachsender Temperatur algebraisch sehr rasch zu. Ich theile die Zahlen nur für eine Verdünnung $10^{-3}\varphi = 600$ mit:

	0	20	30	40	50° C.
Benzoësäure	— 1340	— 323	— 74	+ 116	+ 276
o-Toluylsäure	+ 653	+ 1111	+ 1323	+ 1548	+ 1796
Salicylsäure	— 2177	— 878	— 576	— 361	— 196
m-Oxybenzoësäure . . .	— 1279	— 236	+ 27	+ 242	+ 408
m-Nitrobenzoësäure . . .	— 1493	— 495	— 258	— 84	+ 55

Bei allen anderen Verdünnungen ist der Gang der gleiche. Mit wachsender Verdünnung nimmt r durchschnittlich in einigen Fällen absolut ab, in anderen absolut zu, und zwar unabhängig vom Zeichen. So sind die Wärmen bei o-Toluylsäure entgegengesetzten Zeichens wie bei Salicylsäure. Gleichwohl nehmen sie bei beiden Säuren mit wachsender Verdünnung absolut ab.

Herr Schaller[1]) hat aus seinen Versuchen ähnliche Berechnungen angestellt, jedoch andere Ergebnisse erhalten. Die Dissociationsgrösse K der Ostwald'schen Formel und also auch den Dissociationsgrad findet er bei fast allen von ihm in wässeriger Lösung geprüften Elektrolyten (Zimmtsäure, o-Toluylsäure, Benzoësäure, Anissäure, m-Jodbenzoësäure, o-Nitrobenzoësäure, m-Nitrobenzoësäure, Salicylsäure, α-Bromzimmtsäure, m-Toluylsäure, p-Toluylsäure, p-Chlorbenzoësäure, o-Jodbenzoësäure) bis zu 99° C. mit wachsender Temperatur stetig abnehmend. So sinkt sie bei o-Nitrobenzoësäure bei $10^{-3}\varphi = 1024$ von 0,006 40 bei 25° C. auf 0,001 56 bei 99° C. Als ausführlicheres Beispiel füge ich die Zahlen $10^5 K$ für α-Bromzimmtsäure hinzu:

$10^{-3}\varphi$	25	40	50	60	70	80	90	99° C.
128	1270	956	785	650	531	435	359	294
256	1190	921	755	626	511	429	352	269
512	931	750	632	539	448	381	319	267
1024	807	690	581	501	433	373	311	264

Sie lehren übrigens, dass für diese Säure das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz bei keiner Temperatur gültig ist, aber mit steigender Temperatur mehr und mehr Geltung erlangt. Gegen die Ermittelungen des Herrn Euler bei gleichen Elektrolyten zeigen sich sehr erhebliche

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 517 (1898).

Abweichungen, namentlich in den Wärmetönungen r, die Herr Schaller gleichfalls berechnet hat. Diese haben bei ihm einen viel regelmässigeren Gang als bei dem erstgenannten. In allen Fällen nimmt r mit wachsender Temperatur algebraisch zu. Ich gebe die Tabelle vollständig, weil die Vergleichung mit den bereits mitgetheilten Zahlen von Interesse ist. Sie gilt für $10^{-3}\varphi = 1024$ und bezieht sich auf Grammcalorien:

	32,5	37,5	42,5	47,5	52,5	57,5	62,5°C.
o-Chlorbenzoësäure	+ 2496	+ 2726	+ 2909	+ 3051	+ 3253	+ 3297	+ 3462
o-Jodbenzoësäure .	+ 2574	+ 2973	+ 3122	+ 3225	+ 3313	+ 3400	+ 3519
Zimmtsäure . . .	— 353	— 71	+ 57	+ 182	+ 341	+ 489	+ 645
p-Toluylsäure . .	— 64	+ 211	+ 405	+ 551	+ 683	+ 825	+ 997
m-Toluylsäure . .	+ 12	+ 332	+ 498	+ 655	+ 787	+ 937	+ 1123
o-Toluylsäure . . .	+ 1567	+ 1860	+ 1961	+ 2069	+ 2103	+ 2334	+ 2479
m-Nitrobenzoësäure	— 296	+ 77	+ 226	+ 417	+ 583	+ 738	+ 917
o-Nitrobenzoësäure	+ 3327	+ 3684	+ 3700	+ 3878	+ 3928	+ 4067	+ 4199
Benzoësäure . . .	+ 106	+ 475	+ 583	+ 821	+ 915	+ 1135	+ 1242
Salicylsäure . . .	— 639	— 32	— 13	+ 61	+ 258	+ 449	+ 661
α-Bromzimmtsäure	+ 3482	+ 3661	+ 3757	+ 3920	+ 4053	+ 4162	+ 4335

Die Berechnung geschah nach der Näherungsformel

$$r = \frac{\overline{R}}{J}\left(\frac{1}{\vartheta_1} - \frac{1}{\vartheta_2}\right)(log\, K_2 - log\, K_1),$$

aus den zu zwei Temperaturen ϑ_1, ϑ_2 zugehörigen Werten K_1, K_2 für eine Mitteltemperatur $\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$. Man sieht, dass bei allen Elektrolyten mit steigender Temperatur die Wärmetönung positiv wird, also mit der Dissociation Wärmeentwickelung verbunden ist [1]). Es wird nicht leicht sein, solche Ergebnisse zu deuten. Man würde eigentlich erwarten, dass mit wachsender Temperatur die Dissociation zunimmt, nicht abnimmt. So sollte also K mit wachsender Temperatur steigen und die Dissociationswärme als entwickelte Wärme mehr fallen und wohl in das negative übergehen. Die Rechnung auf Grund des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes ergiebt nach Herrn Schaller's Versuchen gerade das entgegengesetzte: abnehmende Dissociation und zugleich steigende frei werdende Wärme. Wärmeentwickelung bei Dissociation an sich würde nicht auffallen dürfen, nachdem Herr Arrhenius gelegentlich seiner in Bd. 3, 1 dieses Werkes, S. 99 mitgetheilten Untersuchungen darauf hingewiesen hat, dass die thermische Dissociation freien Ozons,

[1]) Ich möchte hier bemerken, dass Herr Jahn in seinem Buche Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., 1905, S. 171 das Zeichen der Schaller'schen Zahlen im entgegengesetzten Sinne nimmt wie Herr Schaller, der freilich von Dissociationswärme spricht, aber absorbierte Wärme berechnet.

$2O_3 = O_2 + O_2 + O_2$, mit einer ausserordentlichen solchen Wärmeentwickelung verbunden ist. Aber dass trotz abnehmen sollender Dissociation steigende Wärmeentwickelung bestehen soll, macht gegen die Formeln sehr misstrauisch. Die Untersuchungen der Herren Jahn und Euler sind in dieser Hinsicht für die Ostwald'sche Beziehung erheblich günstiger. Ich weiss aber nicht, welche Einwendungen man gegen die Ergebnisse des Herrn Schaller zu erheben vermöchte. Andererseits ist es ja nicht ausgeschlossen, dass eine Formel als solche der Erfahrung in gewissen Fällen entspricht, dass ihr Differential aber zu der Erfahrung in Widerspruch tritt.

Ich komme nunmehr zu den Formeln, die man an Stelle der Ostwald'schen Formel hat setzen wollen. Davon ist eine grosse Zahl vorhanden. Die meisten haben kein theoretisches Interesse, sie geben sich als Interpolationsformeln, die sich der Erfahrung mehr oder weniger gut anpassen. Ich werde hier nach den theoretischen Entwickelungen in den Auseinandersetzungen kurz sein dürfen.

Beim Rechnen mit der Ostwald'schen Formel merkt man sehr bald, dass die Potenz von φ in ihr zu hoch ist. Herr Rudolphi[1]) ersetzte das φ durch $\sqrt{\varphi}$, schrieb also

$$6) \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2}{\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{\varphi}} = K_R.$$

Wenig Formeln sind von ihrem Urheber so eingehend geprüft worden wie diese. Es darf auf die Originalabhandlung verwiesen werden. Im Allgemeinen genügt sie der Erfahrung besser als die Ostwald'sche. So schwankt die Constante K_R für Kaliumchlorid, wofür die Ostwald'sche Constante K von 0,809 bis 0,012 fiel, wenn man von $10^{-3}\varphi = 10$ auf $10^{-3}\varphi = 10000$ überging, beim gleichen Uebergang nur von 1,68 bis 1,50. Andererseits ist aber kein Zweifel, dass auch diese Formel uns oft in Stich lässt. Man kann das aus Herrn Rudolphi's eigenen Berechnungen entnehmen. So bei den Elektrolyten HCl, $HClO_4$, HBr, HJ, $KClO_3$, und noch manchen anderen. Für Lösungen in anderen Stoffen als Wasser hat sich die Rudolphi'sche Formel gleichfalls vielfach nicht bewährt. Herr Walden[2]) stellt dieses fest für solche in Schwefeldioxyd, Herr Roth[3]) für solche in Mischungen aus Wasser und Aethylalkohol, für letztere auch Herr Schapire[4]). Ich führe bald einige Zahlen aus den von Herrn Roth ausgeführten Untersuchungen an, indem ich noch eine Spalte unter dem Namen des Herrn van't Hoff aufnehme, die ich sogleich erkläre.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 385 (1895). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 30, 174 (1902). — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 222 (1903). — [4]) Ibid. 49, 537 (1904).

Herr van 't Hoff[1]) ändert nämlich die Rudolphi'sche Formel dahin, dass er in Ostwald's Gleichung auch $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2$ durch die neue Potenz $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}$ ersetzt. So erhält er

$$7) \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}}{\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)\sqrt{\varphi}} = K_H$$

oder

$$8) \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3}}{\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{2}\varphi} = K_H^2,$$

was mit den von Herrn Ostwald benutzten Vernachlässigungen der Dissociationsgleichung

$$9) \qquad c_{12}^{-2} c_1^3 = K^2$$

entsprechen würde. Herr van 't Hoff meinte, dass die physikalische Bedeutung dieser Formel zur Zeit noch unklar sei. Aber die Formel besagt, dass, wie schon anderweitig bemerkt ist, zur Entstehung der Ionen immer je zwei Molekeln des Elektrolytes beitragen, und dass je aus zwei Molekeln drei Ionen hervorgehen. Es müssen dann freilich zwei dieser drei Ionen die halbe Werthigkeit des dritten Ion haben. Darin also läge die physikalische Bedeutung der van 't Hoff'schen Beziehung. Es zerfiele z. B. KCl nach dem Schema

$$10) \qquad KCl + KCl = K_2'' + Cl' + Cl',$$

oder nach dem vielleicht wahrscheinlicheren

$$11) \qquad KCl + KCl = Cl_2'' + K^{\cdot} + K^{\cdot},$$

und ähnlich jeder andere binäre Elektrolyt. Physikalisch möglich ist das wohl. Theoretisch verweise ich auf die Entwickelungen S. 672.

Herr van't Hoff hat die Ergebnisse seiner Formel mit denen der Formel von Rudolphi für wässerige Lösungen verglichen. In den 71 zusammengestellten Fällen tritt, wie er sagt, bei 39 ein besserer Anschluss an die Erfahrung auf als nach der Rudolphi'schen Formel, in 13 ein gleich guter. Es bleiben also noch 19 Fälle übrig, in denen die letztere jener überlegen ist. Ich führe zur Vergleichung die Berechnungen für Silbernitrat nach den Beobachtungen des Herrn Rudolphi bei verschiedenen Temperaturen an:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 300 (1895).

$10^{-3}\varphi$	t^0 C.									
	25		30		40		50		60	
	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H
16	1,00	1,11	0,99	1,08	1,03	1,13	1,09	1,19	1,11	1,21
32	1,08	1,16	1,12	1,19	1,18	1,25	1,22	1,29	1,15	1,22
64	1,06	1,06	1,02	1,07	1,07	1,13	1,14	1,19	1,14	1,20
128	0,96	1,07	1,02	1,06	1,05	1,10	1,06	1,09	1,16	1,20
256	1,05	1,08	1,09	1,12	1,19	1,22	1,27	1,29	1,16	1,21
512	1,07	1,09	1,19	1,20	1,27	1,19	1,17	1,19	1,15	1,17

Hier passt in der That die van't Hoff'sche Gleichung unter 7) besser als die Rudolphi'sche; die mittleren Abweichungen Δ vom Mittel betragen:

°C.	Δ_R	Δ_H
25	0,032	0,030
30	0,062	0,025
40	0,082	0,050
50	0,062	0,056
60	0,013	0,012

In anderen Fällen eignet sich jedoch die Rudolphi'sche Formel erheblich besser zur Berechnung der Leitfähigkeiten als die van't Hoff'sche.

Ich führe die vorher angezeigten Beispiele an. Es ist für Kaliumchlorid in Mischungen aus Wasser und Aethylalkohol (S. 690):

$10^{-3}\varphi$	H_2O		H_2O + 8,0 Proc. Alkohol		H_2O + 20,3 Proc. Alkohol	
	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H
30	1,580	2,758	1,323	1,965	1,149	1,505
60	1,530	2,525	1,223	1,640	1,016	1,151
90	1,510	2,429	1,175	1,495	0,951	0,996
120	1,496	2,365	1,147	1,413	0,910	0,905
150	1,486	2,320	1,126	1,354	0,881	0,842
180	1,479	0,292	1,108	1,306	0,858	0,796
300	1,458	2,207	1,069	1,201	0,803	0,689
600	1,441	2,134	1,028	1,096	0,742	0,579

Noch ungünstiger für die van't Hoff'sche Beziehung sind die Ergebnisse, gleichfalls in Wasser-Aethylalkoholmischungen, nach den Versuchen des Herrn Schapire (S. 690). Auch diese seien angeführt, und zwar für Natriumchlorid:

$10^{-3}\varphi$	H_2O + 8,0 Proc. Alkohol		H_2O + 20,4 Proc. Alkohol		H_2O + 33,2 Proc. Alkohol	
	K_R	K_H	K_R	K_H	K_R	K_H
30	1,1016	1,3892	0,9060	0,9620	1,1578	1,5263
300	1,0466	1,1685	0,8978	0,8550	1,0347	1,1274
900	1,0202	1,0738	0,8918	0,8241	1,0119	1,0568

Beide Grössen K_R und K_H sind variabel, aber K_H in viel höherem Maasse als K_R. Für Lösungen in Schwefeldioxyd ist nach Herrn Walden's Untersuchungen (S. 690) das Verhältniss das gleiche. Wir müssen daraus schliessen, dass der Zerfall in Ionen im Allgemeinen nicht nach dem aus der van 't Hoff'schen Formel sich ergebenden Schema unter 10) oder 11) erfolgt. Ob dieses Schema aber in einzelnen Fällen nicht Geltung hat, lässt sich von vornherein nicht sagen, denn ich werde später (S. 703) noch einiges Material beibringen, welches für die Geltung der van 't Hoff'schen Formel in gar nicht so engen Bereichen spricht.

Von Interesse ist zu bemerken, dass auch die Rudolphi'sche Grösse K_R für gewisse Elektrolyte mit wachsender Temperatur abnimmt. Herr Rudolphi selbst hat das insbesondere für Kaliumchlorat, Natriumnitrat, Magnesiumsulfat und noch für mehrere andere Verbindungen durch Berechnung nachgewiesen. In wenigen Fällen, so bei $BaCl_2$, scheint K_R stetig zu wachsen. Bei vielen Elektrolyten tritt erst ein Fallen der Grösse ein und dann mit weiter zunehmender Temperatur wieder ein Ansteigen. In dieser Beziehung also dürfte die Rudolphi'sche Formel den gleichen Bedenken unterliegen wie die Ostwald'sche; und es ist leicht einzusehen, dass das gleiche auch für die van 't Hoff'sche Formel gilt. Man wird hiernach auch bei diesen beiden Formeln aus der etwaigen Anwendbarkeit ihrer selbst auf die Erfahrung nicht auch auf die Anwendbarkeit ihres Differentiales schliessen dürfen.

Wie die van 't Hoff'sche Formel zu deuten ist, habe ich bereits hervorgehoben. Was die Erklärung der Rudolphi'schen Beziehung anbetrifft, so könnte sie nach den gegebenen theoretischen Entwickelungen nur aus Associationen gewonnen werden. Aber es ist mir nicht gelungen, eine bestimmte Art der Dissociation und Polymerisation abzuleiten, die zu dieser Formel zu führen vermöchte. Ebenso versagte die Annahme einer Hydratation und Hydrolyse. Es kann darum der Rudolphi'schen Formel wohl nur der Charakter einer Interpolationsformel zugeschrieben werden, während die van 't Hoff'sche Formel grundsätzliche Bedeutung hat. Indessen ist in höheren Verdünnungen $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ von 1 nur wenig verschieden, so dass es nicht von Bedeutung ist, wenn man in der Rudolphi'schen Gleichung $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2$ ersetzt durch $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^{3/2}$; dann hat man aber die deutbare van 't Hoff'sche Beziehung.

Herr F. Kohlrausch [1]) giebt der van't Hoff'schen Formel unter 9) eine besondere Gestalt und gelangt dann zu einer neuen Deutung. Zieht man die dritte Wurzel, so geht die Gleichung über in

$$12) \qquad \frac{c_1}{c_{12}} = \frac{A}{c_{12}^{1/3}},$$

nun entspricht $c_{12}^{1/3}$ der linearen Dichtigkeit des unzersetzten Elektrolyts in der Lösung, also umgekehrt dem mittleren Abstande r_{12} der Molekeln dieses Elektrolyts. Und so hätten wir

$$13) \qquad \frac{c_1}{c_{12}} = Const\ r_{12}.$$

„Dies wäre zweifellos eine überraschend einfache Beziehung."

Ich komme auf diese Gleichungen sofort zurück. Von der van't Hoff'schen Gleichung habe ich noch zu erwähnen, dass Herr Bousfield [2]) sie in der Form schreibt:

$$14) \qquad \frac{\left(\frac{\alpha}{h}\right)^3}{\left(\frac{1-\alpha}{h}\right)^2} = K, \quad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}.$$

Ueber den Sinn der Einführung der Grösse h habe ich schon gesprochen (S. 640). An der Bedeutung der van't Hoff'schen Formel selbst wird durch sie nichts geändert.

Kehren wir zu Herrn Kohlrausch's Gleichung unter 13) zurück, so ergiebt sie, da r proportional $N_{12}^{-1/3}$ sein wird

$$15) \qquad \frac{c_1}{c_{12}} = A N_{12}^{-1/3}$$

und weiter zu Folge der Gleichungen unter 50) auf S. 668

$$16) \qquad \frac{\alpha}{1-\alpha} = A N_{12}^{-1/3},$$

oder auch

$$17) \qquad \frac{1-\alpha}{\alpha} = B N^{1/3},$$

woraus man findet

$$18) \qquad \alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \frac{1}{1 + B N^{1/3}},$$

so dass man geneigt wäre, für stärkere Verdünnungen als Interpolationsformel anzusetzen

$$19) \qquad \lambda = \lambda_\infty - a N^{1/3} = \lambda_\infty - a \sqrt[3]{\eta} = \lambda_\infty - a \sqrt[3]{\frac{1}{\varphi}}.$$

Diese von Herrn Kohlrausch [3]) zuerst angenommenen Gleichungen genügen für grössere Verdünnungen und werden auch vielfach an-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 662 (1895). — [2]) Ibid. 53, 262 (1905). — [3]) Wied. Ann. 26, 161 (1885).

gewandt, wofür Beispiele schon angeführt sind (S. 657). Wie genau sie sich der Erfahrung anschliessen, sieht man aus den vom Urheber derselben mitgetheilten Vergleichsreihen, wegen deren ich jedoch auf die Originalarbeit verweise [1]). Ich hebe nur hervor, dass die Unterschiede zwischen Beobachtung und Berechnung für KCl, NaCl, LiCl und andere Elektrolyte in Wasser bei Verdünnungen von $10^{-3}\varphi = 10000$ bis selbst herab zu $10^{-3}\varphi = 10$ im Durchschnitt kaum einige Zehntel der Beträge des Leitvermögens erreichen. Für grössere Concentrationen wird dann die Formel freilich, wie ja alle anderen, unbrauchbar.

In ihrer Einfachheit scheinen die Kohlrausch'schen Formeln unter 19) von allen bisher aufgeführten die zweckmässigsten zur Darstellung der Leitfähigkeit innerhalb gewisser Gebiete zu sein. Später hat Herr F. Kohlrausch noch andere Darstellungen gewählt, in denen er sich mehr der Rudolphi'schen Formel anschloss. Die umfassendste von ihm benutzte lautet

$$20) \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p}{1 - \frac{\lambda}{\lambda_\infty}} = A\eta^{-1/2}$$

oder

$$21) \qquad \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p} = C\eta^{1/2},$$

was sich von der Rudolphi'schen Formel durch den Exponenten p von $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ an Stelle von 2 unterscheidet. In mehreren Abhandlungen [2]) beweist der genannte Forscher, dass diese Beziehung für sehr viele Salze innerhalb der Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 10000$ bis $10^{-3}\varphi = 10$ oder 5 die Beobachtungen auffallend gut wiedergiebt.

Schreibt man die letzte Gleichung in der Form

$$22) \qquad \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda^p} = c\sqrt{1000\,\eta},$$

so hat man nach ihm folgendes Werthsystem für Elektrolyte in wässeriger Lösung (siehe folgende Tabelle):

Die Grösse B entspricht der Grösse $\frac{1}{K}$ der Ostwald'schen Gleichung. Für uns von besonderem Interesse sind die Zahlenwerthe für p. In der Ostwald'schen und der Rudolphi'schen Gleichung hat man $p = 2$, in der van't Hoff'schen $p = \frac{3}{2}$. Hier liegt p zwischen

[1]) Wied. Ann. 50, 394 (1893). — [2]) In den Sitzungsberichten der Kgl. Preuss. Akademie der Wissenschaften 1900, S. 1006; 1902, S. 586; 1904, S. 1215.

Substanz	λ_∞	p	1000 c	B
KCl	130,10	3,280	0,010 870	0,7190
NaCl	108,99	2,649	0,3367	0,7707
LiCl	98,88	2,265	2,3820	0,7957
KNO_3	126,50	1,640	33,290	0,7372
$NaNO_3$	105,33	1,944	9,628	0,7814
$LiNO_3$	95,18	2,322	1,9700	0,8142
KJO_3	98,49	1,485	100,76	0,8247
$NaJO_3$	77,42	1,285	275,0	0,9498
$LiNO_3$	67,36	1,183	471,7	1,0192
KBr	132,30	3,725	0,001 25	0,7556
KJ	131,1	4,30	0,000 077 9	0,7558
KSCN	121,80	3,38	0,008 207	0,7479
$KClO_3$	119,70	1,86	12,54	0,7682
KF	111,35	2,36	1,219	0,7402
NaF	90,15	1,64	47,19	0,8415
TlF	112,50	1,60	44,44	0,7735
TlCl	131,47	— 1,42	101 600 000	0,7572
$TlNO_3$	127,75	0,616	4916	0,9611
$AgNO_3$	115,80	1,17	334,4	0,7501
CsCl	133,60	2,70	0,1810	0,744
RbCl	133,00	2,60	0,2705	0,677
$BaCl_2$	121,40	2,66	0,5983	1,7247
$Ba(NO_3)_2$	117,75	1,251	520,44	1,7226
$Sr(NO_3)_2$	113,70	1,68	64,84	1,6209
$CaCl_2$	117,50	2,65	0,6481	1,6875
$Ca(NO_3)_2$	113,85	1,935	19,50	1,6319
$MgCl_2$	111,40	2,430	1,9067	1,6118
$Pb(NO_3)_2$	123,30	1,073	1371,1	1,9485
H_2SO_4	133,50	1,85	26,9	1,7235
Li_2SO_4	101,98	1,429	256,76	1,8672
$K_2C_2O_4$	128,5	2,15	6,04	1,6079

etwa + 4,3 und — 1,4. Nichts kann wohl deutlicher darauf hinweisen, dass man es in keiner der bisherigen Formeln mit einer theoretisch wirklich zulänglichen Beziehung zu thun hat. Und so fasst auch Herr F. Kohlrausch die Sache auf. Es handelt sich lediglich um Interpolationsformeln. Der Genannte bemerkt noch, dass, wiewohl die obige Gleichung unter 22) der Erfahrung innerhalb der bezeichneten Grenzen sich ausgezeichnet anpassen lässt, doch systematische Abweichungen gegen diese insofern verbleiben, als für hohe Verdünnungen die Leitfähigkeit grösser berechnet wird als die Beobachtung ergiebt, für geringe Verdünnungen durchschnittlich kleiner. Ich will nur ein typisches Beispiel anführen, bei dem die Abweichungen auch an sich viel grösser sind als bei allen anderen Elektrolyten. Es betrifft Lösungen von K_2CrO_4. Man hat:

$10^{-3}\varphi$	10 000	5000	2000	1000	500	200	100	50	20	10	5
λ . .	125,16	124,90	123,89	122,52	120,53	116,80	112,89	108,13	100,83	94,84	88,62
Δ . .	— 1,31	— 0,79	— 0,30	— 0,07	+ 0,07	+ 0,16	+ 0,02	— 0,15	— 0,15	+ 0,17	+ 0,47

Δ bedeutet die Abweichung im Sinne Beobachtung weniger Berechnung.

Die obigen Elektrolyte sind ein- und einwerthige und ein- und zweiwerthige. Für zwei- und zweiwerthige benutzt Herr Kohlrausch die einfachere Formel

23) $$\lambda_\infty - \lambda = P(1000\,\eta)^{1/2}$$

und findet:

Substanz	$MgSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$CuSO_4$
λ_∞	114,58	114,71	115,49	115,30
P	464,10	515,92	561,41	527,53

mit einem Geltungsbereiche der Formel von etwa $10^{-3}\varphi = 10000$ bis $10^{-3}\varphi = 5000$. Das ist kein grosses Bereich.

Andere Herren haben noch andere Formeln aufgestellt, indem sie die Ostwald'sche Gleichung noch weiter verallgemeinerten und änderten. Herr Storch[1]) bringt die Grösse φ der Ostwald'schen Gleichung aus dem Nenner in den Zähler und schreibt für $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^2$ mit Herrn F. Kohlrausch allgemeiner $\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p$, so gewinnt er die Beziehung

24) $$K\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^p = \frac{\lambda_\infty - \lambda}{\lambda_\infty \varphi}.$$

λ_∞ betrachtet auch Herr Storch als unbekannte Grösse. Seine Formel enthält also drei zu bestimmende Constanten, wodurch sie sich, wie der Genannte nachweist, der Erfahrung hinreichend anpassen lässt. Die Formel aber unterscheidet sich im Wesen von der Ostwald'schen Beziehung, da in ihr φ mit dem entgegengesetzten Exponenten vertreten ist, wie in dieser. Ich hebe dieses nochmals hervor, weil mir in dieser Hinsicht Missverstände vorhanden zu sein scheinen[2]). Theoretisch ist der Fall, wie früher nachgewiesen (S. 671 ff.), zulässig.

Herr Euler[3]) und nach ihm Herr Bancroft[4]) hat die Ostwald'sche Gleichung entsprechend einer Dissociationsgleichung

25$_1$) $$\frac{c_1^q}{c_{12}} = K_E$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 13 (1896). — [2]) Vergl. Euler, ibid. **29**, 603 (1899). — [3]) l. c. — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **31**, 188 (1899).

angesetzt, nämlich

$$25_2) \qquad \frac{\left(\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)^q}{\left(1-\frac{\lambda}{\lambda_\infty}\right)\varphi^{q-1}} = K_E.$$

Diese Formel ist eine theoretische; eine Molekel des Elektrolyts würde danach in q Ionen zerfallen. Wenn man behufs ersten Vergleichs mit der Erfahrung $\lambda_\infty = \lambda_{10^{-3}\varphi=10000}$ ansetzt, so findet der erstere

für KCl
- bei 0° C. . . . $q = 1{,}434$ | $K_E = 2{,}421$
- „ 18° C. . . $q = 1{,}418$ | $K_E = 2{,}360$
- „ 70,5° C. . . $q = 1{,}350$ | $K_E = 1{,}891$

für $AgNO_3$
- bei 18° C. . . $q = 1{,}57$ | $K_E = 1{,}081$
- „ 70,5° C. . . $q = 1{,}50$ | $K_E = 1{,}019$

Dabei stimmen die Werthe der K für verschiedene Verdünnungen, $10^{-3}\varphi = 10000$ bis $10^{-3}\varphi = 5$, ganz gut mit einander überein. In beiden Fällen aber ist $q < 2$, nämlich ungefähr $^3/_2$ wie in der van't Hoff'schen Gleichung. Rechnungen für 16 andere ein- und einwerthige Elektrolyte ergaben immer $q < 2$, nämlich bei 18° C. zwischen 1,42 und 1,74. Mit wachsender Temperatur scheinen q und K_E zu fallen.

Aehnlich sind die numerischen Ergebnisse, zu denen Herr Bancroft gelangt ist. Doch zeigt sich deutlich, dass auch die neue Formel nicht zureicht. Ich gebe hier eine etwas vollständigere Zusammenstellung für K_E. Die Temperatur ist 18° C., die λ sind aus den Angaben des Herrn F. Kohlrausch in seinem oft genannten, mit Herrn Holborn herausgegebenen Buche entnommen:

$10^{-3}\varphi$	KCl $q = 1{,}38$	NaCl $q = 1{,}48$	LiCl $q = 1{,}45$	NH_4Cl $q = 1{,}48$	KJ $q = 1{,}38$	KNO_3 $q = 1{,}47$	$NaNO_3$ $q = 1{,}44$	$AgNO_3$ $q = 1{,}55$	HCl $q = 1{,}4$	KOH $q = 1{,}4$
10 000	2,74	2,16	2,38	1,70	2,28	1,18	1,13	0,73	—	—
5 000	2,85	1,60	1,82	1,88	2,52	1,11	1,21	0,83	—	—
2 000	2,85	1,55	1,55	1,82	2,70	1,38	1,28	0,87	—	—
1 000	2,93	1,55	1,49	1,76	2,80	1,50	1,38	1,01	3,42	2,66
500	2,90	1,48	1,47	1,66	2,91	1,51	1,39	1,04	4,05	2,49
200	2,70	1,47	1,45	1,63	2,79	1,64	1,47	1,07	4,29	2,99
100	2,62	1,45	1,53	1,67	2,56	1,63	1,51	1,07	4,19	3,16
50	2,54	1,45	1,45	1,71	2,55	1,61	1,58	1,07	4,58	3,20
20	2,46	1,48	1,46	1,72	2,54	1,55	1,66	1,08	4,45	3,09
10	2,39	1,58	1,45	1,75	3,59	1,49	1,63	1,09	4,07	3,05
5	2,39	1,66	1,46	1,91	2,68	1,50	1,58	1,10	4,10	3,06
2	2,52	1,70	1,43	2,26	2,90	1,52	1,51	1,10	4,13	3,24
1	2,68	1,72	1,34	2,51	3,31	1,42	1,37	1,05	3,32	2,99
0,5	2,72	1,55	1,07	2,87	3,64	1,28	1,08	0,90	2,19	2,30
0,2	—	0,87	0,61	2,82	2,52	—	0,70	0,62	0,86	1,37
0,1	—	—	0,13	—	—	—	—	0,40	0,23	0,30

Die Formel genügt hiernach durchschnittlich im Verdünnungsbereiche $10^{-3}\varphi = 2000$ bis $10^{-3}\varphi = 10$, in einzelnen Fällen auch

in höheren Verdünnungen. Meist jedoch zeigt K_E selbst in diesem, doch ziemlich engen Geltungsbereiche noch einen bestimmten Gang. Der Exponent q ist auch nach diesen Angaben kleiner als 2 und auch kleiner als $^3/_2$, jedoch vom van 't Hoff'schen Exponenten $^3/_2$ nur wenig verschieden. Für HCl und KHO findet die Formel nur in einem ganz beschränkten Gebiete Anwendung, etwa von $10^{-3}\varphi = 200$ bis $10^{-3}\varphi = 10$.

Eine von allen bisherigen Gleichungen ganz abweichende Formel hat Herr Schükarew [1]) aufgestellt und thermodynamisch zu begründen gesucht. Er führt eine neue Energieart ψ ein, welche erforderlich ist, einem Körper die Leitfähigkeit gleich Eins zu ertheilen. Nach der Gleichgewichtsbedingung muss dann für ein System von Substanzen mit solchen Energien ψ_1, ψ_2, ψ_3, ... und den Leitfähigkeiten λ_1, λ_2, λ_3, ... sein

$$26) \qquad \lambda_1 d\psi_1 + \lambda_2 d\psi_2 + \lambda_3 d\psi_3 + \cdots = 0.$$

Der Genannte nimmt nun an, dass die ψ nur von den Leitungsfähigkeiten abhängen. Wenn dann letztere ihrerseits von einander unabhängig sind (unter Substanz ist dann ein Ionenpaar verstanden), hat man für zwei Substanzen

$$27) \qquad \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = 0, \quad \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_2} = 0.$$

Da eine Unabhängigkeit der ψ von den λ zu nichts führen soll, setzt Herr Schükarew

$$28) \qquad \begin{cases} \lambda_1 \dfrac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_1} = A_1, \quad \lambda_2 \dfrac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = -A_1; \\ \lambda_1 \dfrac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} = -A_2, \quad \lambda_2 \dfrac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_2} = A_2, \end{cases}$$

wodurch die obigen Gleichungen identisch erfüllt sind. Die A können von den λ bestimmt sein, sie werden jedoch als constant angesehen. Dann folgt

$$29) \qquad \psi_1 - \psi_1^{(0)} = A_1 log \frac{\lambda_1}{\lambda_1^{(0)}}, \quad \psi_2 - \psi_2^{(0)} = A_2 log \frac{\lambda_2}{\lambda_2^{(0)}}.$$

Aber die A können gar nicht von den λ unabhängig sein, was Herrn Schükarew entgangen ist. Die Differentiation der Gleichungen unter 27) ergiebt nämlich

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} + \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} + \lambda_2 \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} = 0,$$

$$\lambda_1 \frac{\partial^2 \psi_1}{\partial \lambda_2 \partial \lambda_1} + \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} + \lambda_2 \frac{\partial^2 \psi_2}{\partial \lambda_2 \partial \lambda_1} = 0.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 29, 726 (1899).

Also nach Subtraction

30) $$\frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2},$$

d. h.

31) $$\frac{A_1}{\lambda_2} = \frac{A_2}{\lambda_1},$$

wie auch aus den Gleichungen unter 28) unmittelbar folgt.

Da nun die Grössen λ_1, λ_2 in gar keiner Beziehung zu einander stehen sollen, muss man

32) $$A_1 = C\lambda_2, \quad A_2 = C\lambda_1$$

ansetzen, woselbst C eine universelle Constante wäre. Hiernach sind die Schükarew'schen Formeln unter 29) nicht zulässig und die Gleichungen unter 28) ergeben

33) $$\frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_1} = C\frac{\lambda_2}{\lambda_1}, \quad \frac{\partial \psi_1}{\partial \lambda_2} = -C; \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_2} = C\frac{\lambda_1}{\lambda_2}, \quad \frac{\partial \psi_2}{\partial \lambda_1} = -C.$$

Diese Gleichungen aber können nur mit $C = 0$ erfüllt werden, sonst hätte man

34) $$\lambda_2 d\lambda_1 - \lambda_1 d\lambda_2 = 0,$$

was unzulässig ist, da die λ ja als unabhängig von einander angenommen sind. Also können die ψ doch nicht von den λ abhängig sein. Und damit fällt die Theorie, was deshalb nicht unangenehm ist, weil die Gleichungen, die Herr Schükarew aus ihr hat ableiten zu können geglaubt, nicht der Dissociationslehre entsprechen.

Die Grundgleichung der Schükarew'schen Theorie unter 26) wird aber richtig sein. Ich will darum zeigen, was sich aus ihr noch etwa erschliessen lässt.

Man muss in ihr die ψ als von Temperatur, Druck und Concentrationen abhängig ansehen. Sind letztere c_1, c_2, c_3, ... und handelt es sich um ein isopiestisch-isothermisches Gleichgewicht, so wird man hiernach haben

35) $$dc_1 \Sigma \frac{\partial \psi_x}{\partial c_1} \lambda_x + dc_2 \Sigma \frac{\partial \psi_x}{\partial c_2} \lambda_x + dc_3 \Sigma \frac{\partial \psi_x}{\partial c_3} \lambda_x + \cdots = 0.$$

Da nur die Ionen leiten, so möchte man die ψ auf diese beziehen, nicht, wie Herr Schükarew es thut, auf die Elektrolyte. Doch kann man allerdings in Zweifel sein, denn es handelt sich um Energien, die Substanzen gewisse Eigenschaften verleihen sollen, und es ist die Auffassung ebenso möglich, dass die Elektrolyte die Eigenschaften in stromleitende Ionen zu zerfallen erhalten sollen, wie die, dass die fertigen Ionen — etwa durch Ertheilung von Ladungen und der Möglichkeit, Reibung zu überwinden — fähig zu machen sind, den Strom zu leiten.

Bezieht man jedoch in der That die ψ auf die Elektrolyte, so wäre bei einem Elektrolyt in Lösung

36) $$\lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} dc_1 = 0.$$

Das würde zu nichts führen. Anders, wenn es sich um die Ionen handelt. Für einen binären Elektrolyten in Lösung ist dann

37) $$\left(\lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_1}\right) dc_1 + \left(\lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_2} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_2}\right) dc_2 = 0.$$

Jedes der ψ ist an sich Function der beiden Concentrationen c_1, c_2 und auch der Concentration c_0 des Lösungsmittels und derjenigen c_{12} des unzersetzten Theiles des Elektrolyten. In erster Näherung darf man wohl annehmen, dass ψ_1 von c_2, ψ_2 von c_1 unabhängig ist, d. h. die Ionen sich gegenseitig nicht beeinflussen. Dann ist

38) $$\lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} dc_1 + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_2} dc_2 = 0$$

oder wegen $\frac{c_1}{n_1} = \frac{c_2}{n_2}$

39) $$n_1 \lambda_1 \frac{\partial \psi_1}{\partial c_1} + n_2 \lambda_2 \frac{\partial \psi_2}{\partial c_2} = 0.$$

Setzen wir

40) $$n_1 \psi_1 = \psi_1', \quad n_2 \psi_2 = \psi_2',$$

so geht die Gleichung über in

41) $$\lambda_1 \frac{\partial \psi_1'}{\partial c_1} + \lambda_2 \frac{\partial \psi_2'}{\partial c_2} = 0,$$

und man hat für das Verhältniss der Leitfähigkeiten der beiden Ionen

42) $$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = \frac{\lambda'}{\lambda'} = -\frac{\frac{\partial \psi_2'}{\partial c_2}}{\frac{\partial \psi_1'}{\partial c_1}}.$$

Diese Beziehung ist als solche nicht ohne Interesse, leider lässt sie sich ohne Hypothesen nicht weiter behandeln. Letztere liegen nahe genug, doch hat es gegenwärtig keinen rechten Werth, sie einzuführen. Eines aber erhellt aus der Entwickelung, dass man nämlich auf diesem Wege nicht zu einer dem Verdünnungsgesetz entsprechenden Beziehung zu gelangen vermag.

Endlich hebe ich hervor, dass man versucht hat, die Arrhenius'sche Gleichung für die vernachlässigte Reibung zu corrigiren und dann erst in die Dissociationsgleichung einzuführen. Nach den Entwickelungen auf S. 614 hat man gemäss Formel 8) in der That genauer

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty} \frac{\varrho}{\varrho_\infty}.$$

Indessen sind zusammengehörige Beobachtungen nur in sehr geringer Zahl vorhanden. Die Herren Pissarjewsky und Lemcke[1]) haben einige Zahlen mitgetheilt. Dabei bedeuten noch α, K die nach der uncorrigirten Arrhenius'schen Formel berechneten Werthe von α und K, α', K' die nach der corrigirten Formel. Die Zahlen beziehen sich auf eine Lösung von Natriumchlorid in einer Mischung von Wasser mit 9,87 Gew.-Proc. Glycerin. Als Grenzwerth für die Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung ist die grösste beobachtete Leitfähigkeit gewählt, die bei $10^{-3}\varphi = 1024$ eintrat, mit $\lambda_\infty = 101{,}75$. Dementsprechend wurde auch $\varrho_\infty = \varrho_{1024}$ gesetzt. So fand sich also:

$10^{-3}\varphi$	ϱ	λ	α	α'	K	K'
16	1,2913	89,7	88,16 Proc.	88,45 Proc.	0,410	0,423
32	1,2839	92,8	91,20 „	90,97 „	0,295	0,287
64	1,2887	95,65	94,01 „	94,12 „	0,231	0,236
128	1,2822	97,55	95,87 „	95,51 „	0,174	0,158
256	1,2881	98,95	97,25 „	97,32 „	0,135	0,140
512	1,2778	101,2	99,46 „	98,75 „	0,378	0,155
1024	1,2871	101,75	—	—	—	—
2048	—	101,4	—	—	—	—

Viel ist nicht gewonnen, wie man sieht; doch sind die drei letzten Zahlen für K' allerdings eher als einander hinlänglich gleich zu bezeichnen wie die entsprechenden für K. Und das heben die genannten Herren besonders hervor. Zweifellos ist die für Reibung corrigirte Arrhenius'sche Formel vor der uncorrigirten vorzuziehen.

d) Jahn's Erweiterung der Dissociationstheorie.

Ich habe nun noch die wegen ihres hervorragenden[2]) Urhebers wichtige Theorie von Jahn[3]) darzulegen. Diese greift in die Dissociationslehre selbst ein, indem die in dieser Lehre angewendeten Darstellungen der Energie, Entropie und Potentiale eine scheinbare Erweiterung erfahren, auf die zunächst einzugehen ist.

Wir haben die Energie eines Systems von Substanzen (Lösungsmittel, Elektrolyte, Ionen) als Summe der Energien dieser einzelnen Substanzen aufgefasst und gesetzt

$$1) \qquad M U = M_0 U_0 + M_1 U_1 + M_2 U_2 + \cdots$$

Die U, U_0, U_1, U_2, ... beziehen sich auf Masseneinheiten und auf denjenigen Zustand der Substanzen, in dem sie sich im System befinden. Die M sind lediglich Factoren, um von der Masseneinheit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 477 (1905). — [2]) Leider nunmehr auch Dahingegangenen. — [3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 37, 490 (1901); 41, 275 (1902), Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., 1905, S. 115 u. a. a. O.

zu den wirklichen Massen überzugehen und die U können von den M in keiner Weise abhängen. Auch ist ein anderer Uebergang von den Werthen der Energien für Masseneinheit zu den Werthen für die wirklichen Massen als durch Multiplication mit den Massen physikalisch undenkbar. Und da es sich doch um Energien handelt, die nur additiv auftreten, möchte man die obige Darstellung als vollständig ansehen und einer Erweiterung physikalisch nicht fähig. Wenn also eine solche gleichwohl Platz greifen soll, kann sie nur die besondere Darstellung der U betreffen.

Wir hatten nun nicht festgestellt, ob und in welcher Weise die U von den Molekelnzahlen abhängig sind. Demgegenüber setzt Jahn, wenn wir uns auf die molecularen Energien $\mathfrak{U}_1$, $\mathfrak{U}_2$, $\mathfrak{U}_3$ beziehen,

$$2)\qquad \begin{cases} \mathfrak{U}_1 = \mathfrak{U}_1^{(0)} + \frac{N_1}{N_0}\mathfrak{U}_1^{(1)} + \frac{N_2}{N_0}\mathfrak{U}_1^{(2)} + \frac{N_3}{N_0}\mathfrak{U}_1^{(3)} + \cdots \\ \mathfrak{U}_2 = \mathfrak{U}_2^{(0)} + \frac{N_1}{N_0}\mathfrak{U}_2^{(1)} + \frac{N_2}{N_0}\mathfrak{U}_2^{(2)} + \frac{N_3}{N_0}\mathfrak{U}_2^{(3)} + \cdots \\ \mathfrak{U}_3 = \mathfrak{U}_3^{(0)} + \frac{N_1}{N_0}\mathfrak{U}_3^{(1)} + \frac{N_2}{N_0}\mathfrak{U}_3^{(2)} + \frac{N_3}{N_0}\mathfrak{U}_3^{(3)} + \cdots \end{cases}$$

Die $\mathfrak{U}_1^{(0)}$, $\mathfrak{U}_2^{(0)}$, $\mathfrak{U}_3^{(0)}$, ... sind die Energien, die wir bisher als solche verwendet haben, die anderen $\mathfrak{U}$ sind die neu eingeführten. Jahn meint, die Energien $\mathfrak{U}^{(0)}$ (in seiner Bezeichnungsweise u, u_1, u_2, u_3, ...) „geben offenbar Energiegrössen, die von der Wechselwirkung der Molekeln des Lösungsmittels unter einander, sowie von den Wechselwirkungen zwischen den Molekeln des Lösungsmittels und den gelösten Molekeln abhängen. Die Energiegrössen $\mathfrak{U}_x^{(x)}$ (in seiner Bezeichnungsweise u_{11}, u_{22}, u_{33}, ...) hängen ab von den Wirkungen zwischen den gleichartigen gelösten Molekeln. Und endlich die Energiegrössen $U_x^{(i)}$ (in seiner Bezeichnungsweise u_{12}, u_{13}, u_{23}, ...) von den Wechselwirkungen zwischen den ungleichartigen gelösten Molekeln". Herr Planck ist der gleichen Ansicht [1]). Ich gestatte mir darum und wegen der Wichtigkeit der Sache hierzu folgende Bemerkung zu machen.

Von dem kinetischen Theil der Energien ist dabei selbstverständlich abgesehen, denn dieser erwächst bei jeder Substanz nur aus dieser Substanz allein, ohne jede Mitwirkung irgend einer anderen Substanz. Auf diesen also kann sich die Erweiterung nicht beziehen und wir haben ihn von der Betrachtung auszuschliessen, und uns nur mit der potentiellen inneren Energie zu beschäftigen.

Nehmen wir nun an, dass diese innere Energie der Lösung aus der Energie irgend welcher Kraftwirkungen zwischen den einzelnen Molekeln herrührt, so haben wir beispielsweise für die Substanz, die durch den Index 1 gemeint ist, für die Volumeneinheit:

---

[1]) Vorlesungen über Thermodynamik, 2. Aufl., 1905, S. 218, 250 bis 257.

Eigenenergie . . . . . $\frac{1}{2} N_1 N_1 m_1 m_1 F_{11}$,
Energie in Folge Anwesenheit von Lösungsmittel . $N_1 N_0 m_1 m_0 F_{10}$,
„ „ „ „ „ Substanz 2 . . $N_1 N_2 m_1 m_2 F_{12}$,
„ „ „ „ „ „ 3 . . $N_1 N_3 m_1 m_3 F_{13}$
u. s. f.

woselbst die m Moleculargewichte, die F Energiefunctionen sind (der Substanz 1 auf sich selbst, des Lösungsmittels auf diese Substanz 1, der Substanz 2 auf diese Substanz 1 u. s. f.). Die gesammte potentielle Energie ergiebt sich hiernach zu

3) $P_1 = N_1 m_1 (\frac{1}{2} N_1 m_1 F_{11} + N_0 m_0 F_{10} + N_2 m_2 F_{12} + N_3 m_3 F_{13} + \cdots)$,

also auf Masseneinheit der Substanz 1 bezogen

4) $$\frac{P_1}{N_1 m_1} = \tfrac{1}{2} N_1 m_1 F_{11} + N_0 m_0 F_{10} + N_2 m_2 F_{12} + N_3 m_3 F_{13} + \cdots$$

Die Grössen $N_1 m_1$, $N_0 m_0$, $N_2 m_2$, $N_3 m_3$, ... bedeuten die Dichten der Substanz 1, des Lösungsmittels, der Substanz 2, der Substanz 3, ... innerhalb der Lösung. Bezeichnen wir diese besonderen Dichten mit δ_1, δ_0, δ_2, δ_3, ..., so wäre hiernach

5) $$\frac{P_1}{N_1 m_1} = \tfrac{1}{2} \delta_1 F_{11} + \delta_0 F_{10} + \delta_2 F_{12} + \delta_3 F_{13} + \cdots$$

und ebenso, allgemein für eine Substanz i

6) $$\frac{P_i}{N_i m_i} = \tfrac{1}{2} \delta_i F_{ii} + \delta_0 F_{i0} + \delta_1 F_{i1} + \cdots$$
$$+ \delta_{i,i-1} F_{i,i-1} + \delta_{i\,i+1} F_{i\,i+1} + \cdots; \quad i = 0, 1, 2, 3 \ldots$$

Nun fügen wir den kinetischen Theil hinzu, der, wie gesagt, nur durch die betreffende Substanz selbst bestimmt sein kann, und der T_i heissen soll, so erhalten wir

7) $$U_i = T_i + \tfrac{1}{2} \delta_i F_{ii} + \delta_0 F_{i0} + \delta_1 F_{i1} + \cdots$$
$$+ \delta_{i,i-1} F_{i,i-1} + \delta_{i,i+1} F_{i,i+1} + \cdots$$

Hier ist von Gliedern, die mit Concentrationen multiplicirt sind, gar keine Rede. Die F sind charakteristische Functionen der einzelnen Substanzen, wie sie eben bei Energieberechnungen immer und überall auftreten. Sie ändern sich selbstverständlich, wenn die Concentration sich ändert, aber nicht weil die Concentration sich ändert. Will man die δ nicht mit den F verschmelzen, sondern für sich als $N_0 m_0$, $N_1 m_1$, $N_2 m_2$, $N_3 m_3$, ... schreiben, so ist

8) $$MU = M_0 (\tfrac{1}{2} N_0 m_0 F_{00} + N_1 m_1 F_{01} + N_2 m_2 F_{02} + \cdots + N_0 m_0 T_0)$$
$$+ M_1 (\tfrac{1}{2} N_1 m_1 F_{11} + N_0 m_0 F_{10} + N_2 m_2 F_{12} + \cdots + N_1 m_1 T_1)$$
$$+ M_2 (\tfrac{1}{2} N_2 m_2 F_{22} + N_0 m_0 F_{20} + N_1 m_1 F_{21} + \cdots + N_2 m_2 T_2),$$
$$+ \cdots$$

was grundsätzlich gleichbedeutend ist mit der Gleichung

$$9)\quad \begin{aligned} MU = {} & M_0(\tfrac{1}{2}\delta_0 F_{00} + \delta_1 F_{01} + \delta_2 F_{02} + \delta_3 F_{03} + \cdots + \delta_0 T_0) \\ & + M_1(\tfrac{1}{2}\delta_1 F_{11} + \delta_0 F_{10} + \delta_2 F_{12} + \delta_3 F_{13} + \cdots + \delta_1 T_1) \\ & + M_2(\tfrac{1}{2}\delta_2 F_{22} + \delta_0 F_{20} + \delta_1 F_{21} + \delta_3 F_{23} + \cdots + \delta_2 T_2) \\ & + \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \end{aligned}$$

Wir betrachten noch die anderen Grössen, Entropie und thermodynamisches Potential. Die Entropie ist von der Art einer Energie dividirt durch eine Temperatur. Das Product aus Entropie und Temperatur wird also eine Energieart sein und für ein System sich additiv verhalten. Hiernach müssen wir schreiben

$$M(\vartheta S) = M_0 \vartheta S_0 + M_1 \vartheta S_1 + M_2 \vartheta S_2 + M_3 \vartheta S_3 + \cdots$$

Jahn macht in Bezug auf die S die gleichen Annahmen wie in Bezug auf die U. Da wir die Function, welche Entropie bedeutet, nicht kennen, für sie eine moleculartheoretische rationelle Darstellung nicht besitzen, so steht es allerdings bei dieser frei, beliebige Annahmen zu machen. Indessen sind die ϑS, wie bemerkt, Energien. Also ist es wohl gerechtfertigt, für sie dieselbe Darstellung zu wählen, die den Energien U zukommt, nur mit anderen Functionen als die F, etwa mit solchen G.

Und ganz dasselbe gilt für das thermodynamische Potential Φ, das ja eine Energie ist. Kurz, man bekommt auf diese Weise eigentlich absolut nichts neues, sondern nur die früheren Planck'schen Formeln wieder. Man erfährt nur, was auch von vornherein klar ist, dass die Grössen alle lineare Functionen der Dichten der einzelnen Substanzen — wie diese sich eben im System befinden — sind. Im Uebrigen aber ist schon auch bei der einfachen Planck'schen Darstellung, wie ich gegen den Urheber dieser Darstellung, Herrn Planck selbst, betonen muss, dem Einfluss aller Substanzen auf einander und auf sich selbst Rechnung getragen. Dieses ist in den Dichten und Functionen F, G u. s. f. geschehen. Die Planck'schen Darstellungen, richtig interpretirt, sind durchaus schon vollständig. Denn es ist nichts über die Functionen U, S, Φ bestimmt, und der Umstand, dass sie nur mit den N multiplicirt erscheinen, enthält keine Annahme über ihre Art. Wir werden bald sehen, dass auch der Fortgang der Rechnung an sich keine solche Annahme einschliesst.

Man kann nämlich noch von einem anderen Gesichtspunkt ausgehen. Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung lautet

$$10_1)\qquad \delta(M\Phi) = \sum_{x=0}^{x=n} \delta(M_x \Phi_x) = 0,$$

oder, auf Molekeln bezogen

$$10_2)\qquad \delta(N\mathfrak{P}) = \sum_{x=0}^{x=n} \delta(N_x \mathfrak{P}_x) = 0.$$

Wir haben also

$$10_2) \qquad \sum_{x=0}^{x=n} \mathfrak{P}_x \delta N_x + \Sigma N_x \delta \mathfrak{P}_x = 0.$$

In der früher behandelten Dissociationstheorie wird angenommen, dass die $\delta \mathfrak{P}_x$ von den δN_x unabhängig sind, denn es werden die $\mathfrak{P}_x$ als durch die Beschaffenheit der Substanzen bestimmt angesehen und diese wiederum betrachtet man als von irgend welchen Ursachen abhängig, die einerseits durch die Constitution der Substanzen selbst bedingt sind, andererseits durch Einwirkungen, die in der Lösung von Substanz zu Substanz gehen. Man setzt darum getrennt

$$11) \qquad \sum_{x=0}^{x=n} \mathfrak{P}_x \delta N_x = 0$$

und

$$12) \qquad \sum_{x=0}^{x=n} N_x \delta \mathfrak{P}_x = 0.$$

Nun ist es möglich, dass diese Zerlegung der Bedingungsgleichung nicht ohne Weiteres zulässig ist, dass jene Ursachen auch von den Molekelnzahlen noch abhängig sind, indem sie etwa an Intensität mit wachsenden oder abnehmenden Molekelnzahlen steigen oder fallen. Alsdann freilich könnte man statt der ersten Gleichgewichtsgleichung haben

$$13) \qquad \sum_{x=0}^{x=n} \left(\mathfrak{P}_x + \sum_{i=0}^{i=n} \frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial N_x} N_i \right) \delta N_x = 0.$$

Nimmt man weiter in zweiter Näherung

$$14) \qquad \mathfrak{P}_i = N_0 \mathfrak{P}_{i0} + N_1 \mathfrak{P}_{i1} + N_2 \mathfrak{P}_{i2} + \cdots + \overline{\mathfrak{P}}_i$$

an, woselbst das $\overline{\mathfrak{P}}_i$ von den N nicht mehr abhängt, so kommt man freilich auf die Jahn'sche Erweiterung der Planck'schen Theorie. Sehen wir aber erst zu, was aus der Gleichgewichtsbedingung wird. Sie geht über in

$$15_1) \qquad \sum_{x=0}^{x=n} (\overline{\mathfrak{P}}_x + \sum_{i=0}^{i=n} N_i \mathfrak{P}_{xi} + \sum_{i=0}^{i=n} N_i \mathfrak{P}_{ix}) \delta N_x = 0$$

oder

$$15_2) \qquad \sum_{x=0}^{x=n} [\overline{\mathfrak{P}}_x + \sum_{i=0}^{i=n} N_i (\mathfrak{P}_{xi} + \mathfrak{P}_{ix})] \delta N_x = 0.$$

Die $\overline{\mathfrak{P}}$ sind die Potentiale der bisherigen einfachen Dissociationstheorie, es treten zu ihnen also nach den N lineare neue Functionen hinzu. Jahn nimmt von diesen an, dass ihre Einzelfunctionen $\mathfrak{P}_{xi}$ nur von Druck und Temperatur abhängen, also namentlich nicht von den N und nicht von den Concentrationen.

Nun hatten wir allgemein gesetzt

$$16) \qquad \overline{\mathfrak{P}} = \vartheta (\overline{R} \log c - \varphi),$$

und die Gleichgewichtsbedingung, z. B. für einen einzigen Elektrolyten in Lösung, war

17) $n(\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12}) - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2) - \cdots = 0.$

Jetzt haben wir, indem

18) $$\mathfrak{P}_{xi} + \mathfrak{P}_{ix} = \vartheta\,\Omega_{xi}$$

genommen wird, und man die Indices entsprechend wählt

19) $$\begin{aligned} & n(\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12}) - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2) - \cdots \\ &= -n\,(N_0\Omega_{12,0} + N_{12}\Omega_{12,12} + N_1\Omega_{12,1} + N_2\Omega_{12,2} + \cdots) \\ &\quad + n_1(N_0\Omega_{1,0} + N_{12}\Omega_{1,12} + N_1\Omega_{1,1} + N_2\Omega_{1,2} + \cdots) \\ &\quad + n_2(N_0\Omega_{2,0} + N_{12}\Omega_{2,12} + N_1\Omega_{2,1} + N_2\Omega_{2,2} + \cdots) \\ &\quad + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Denkt man sich noch die Ω mit N_0 multiplicirt und dividirt und schreibt für die $N_0\Omega$ einfacher $\overline{\Omega}$, so wäre, auch in Anlehnung an die Jahn'sche Darstellungsweise,

20) $$\begin{aligned} & n(\overline{R}\log c_{12} - \varphi_{12}) - n_1(\overline{R}\log c_1 - \varphi_1) - n_2(\overline{R}\log c_2 - \varphi_2) - \cdots \\ &= -n\left(\overline{\Omega}_{12,0} + \frac{N_{12}}{N_0}\overline{\Omega}_{12,12} + \frac{N_1}{N_0}\overline{\Omega}_{12,1} + \frac{N_2}{N_0}\overline{\Omega}_{12,2} + \cdots\right) \\ &\quad + n_1\left(\overline{\Omega}_{1,0} + \frac{N_{12}}{N_0}\overline{\Omega}_{1,12} + \frac{N_1}{N_0}\overline{\Omega}_{1,1} + \frac{N_2}{N_0}\overline{\Omega}_{1,2} + \cdots\right) \\ &\quad + n_2\left(\overline{\Omega}_{2,0} + \frac{N_{12}}{N_0}\overline{\Omega}_{2,12} + \frac{N_1}{N_0}\overline{\Omega}_{2,1} + \frac{N_2}{N_0}\overline{\Omega}_{2,2} + \cdots\right) \\ &\quad + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \end{aligned}$$

Die erste Darstellung ist die rationellere. Will man statt der Molekelnzahlen Molekelnconcentrationen haben, so wäre es consequenter, die Concentrationen c einzuführen, also die Ω sich mit $N_0 + N_{12} + N_1 + N_2 + \cdots$ multiplicirt zu denken. Dann hätte man, indem

$$\Omega\,\Sigma N = A$$

gesetzt und die frühere Grösse K eingeführt wird:

21) $$\begin{aligned} & \log(c_{12}^{-n} c_1^{n_1} c_2^{n_2} \ldots) = \log K \\ &\quad + n\,(A_{12,0} + c_{12}A_{12,12} + c_1A_{12,1} + c_2A_{12,2} + \cdots) \\ &\quad - n_1(A_{1,0} + c_{12}A_{1,12} + c_1A_{1,1} + c_2A_{1,2} + \cdots) \\ &\quad - n_2(A_{2,0} + c_{12}A_{2,12} + c_1A_{2,1} + c_2A_{2,2} + \cdots) - \cdots \end{aligned}$$

Diese Gleichung ist transcendent mit Bezug auf die Concentrationen.

Zu dem gleichen Ergebniss aber gelangen wir, wenn wir in der Schlussformel der Dissociationslehre nach Planck unter 17) die Functionen φ nicht bloss von Druck und Temperatur, sondern auch jede von allen Molekelnzahlen, oder von den Concentrationen abhängen lassen, und zwar der Einfachheit halber zunächst linear. Dieser Weg scheint mir sogar der richtigere zu sein.

Ich habe nämlich in meinem Werke oft hervorgehoben, dass die Zerlegung der allgemeinen Bedingungsgleichung unter 10_3) in zwei zusammenfassende Bedingungsgleichungen mit δN und $\delta \mathfrak{P}$ als Variationen die Bedeutung hat, dass erstens jede der Substanzen gegen alle anderen in Gleichgewicht sein soll, und zweitens, dass jede der Substanzen auch in sich in Gleichgewicht sich zu befinden hat. Demnach hängen die Variationen δN in dem Theile $\mathfrak{P} \delta N$ nicht mit den Variationen $\delta \mathfrak{P}$ in dem Theile $N \delta \mathfrak{P}$ zusammen, erstere sind bedingt durch die willkürlich zu behandelnden Mengen der zusammengebrachten Substanzen, letztere durch die Beschaffenheit der Substanzen, welche nicht willkürlich geändert werden kann, wenn sie auch mit von den Mengenverhältnissen abhängen sollte. Also ist es meines Erachtens eigentlich nicht zulässig, die Glieder $N_i \frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial N_x} \delta N_x$, weil sie den Factor δN_x haben, mit denen $\mathfrak{P}_x \delta N_x$ zusammenzufassen. Denn die Variation in den letztgenannten Gliedern ist nicht δN_x, sondern $\frac{\partial \mathfrak{P}_i}{\partial N_x} \delta N_x$ und bedingt eine Beschaffenheitsänderung durch eine Mengenänderung, nicht aber eine Mengenänderung als solche. Es sind nur mathematisch mit $\mathfrak{P}_x \delta N_x$ ähnliche Variationen, nicht physikalisch vergleichbare.

Ist das obige richtig, so folgt weiter, dass die Planck'sche Dissociationstheorie sogar bis zur allgemeinen Schlussgleichung [Formel 10_8)] durchaus vollständig ist und keinerlei Erweiterung erfahren kann.

Die von Jahn gleichwohl vorgenommene Erweiterung bedeutet dann lediglich, dass die Functionen φ der letzten allgemeinen Gleichgewichtsbedingung von Planck, ausser von Druck und Temperatur auch von den Molekelnzahlen oder Concentrationen abhängig gemacht werden. Das kann man selbstverständlich thun, um die Formeln, wenn sie der Erfahrung nicht entsprechen, an sie anzupassen. Aber die physikalische Bedeutung, die Jahn seiner erweiterten Dissociationstheorie zuschreibt, hat sie nicht; besser gesagt, sie hat sie nicht vor der einfachen Planck'schen Dissociationstheorie. Nun aber muss ich noch eine Bemerkung machen, die auch die Nothwendigkeit ihrer Einführung berührt.

e) Kritik der Dissociationsberechnung aus der Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung und Vergleichung mit den Ostwald'schen Gleichungen. Theorie von Nernst.

Anlass und Ausgangspunkt für die Jahn'sche Theorie ist nämlich der Umstand, dass die Ostwald'sche Gleichung nicht bloss als Gleichung für die Leitfähigkeit, worin sie ja von dem Arrhenius'schen Gesetz

abhängig ist, sondern auch als Dissociationsgleichung selbst nicht der Erfahrung entspricht.

Wir sehen von der Ungenauigkeit dieser Gleichung auch nach der Planck'schen Dissociationstheorie, worüber schon gesprochen ist, ab.

Wie in Bd. 3, 1 dieses Werkes aus einander gesetzt und auch in diesem Bande mehrfach wiederholt ist, haben wir zur Ermittelung von Concentrationen erstens die Formeln für das Gleichgewicht einer einheitlichen Lösung, zweitens diejenigen für die Wärmevorgänge bei Aenderung des Gleichgewichtes einer Lösung. Ein anderes Mittel findet später Erwähnung. Geschieht die Störung des Gleichgewichtes nur durch Gefrieren des Lösungsmittels, so wird, wenn Δ die Gefrierpunktserniedrigung bedeutet, für verdünnte Lösungen gesetzt

1) $$\Delta = \frac{\overline{R}}{J} \frac{\vartheta_0^2}{m_0 l_0} c'.$$

c' bezeichnet die Summe der Concentrationen des Elektrolyts und der Ionen. Für einen binären Elektrolyten also geht die Gleichung über in

2) $$c_{12} + c_1 + c_2 = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}},$$

und zu Folge der Gleichungen unter 17) und 18) auf S. 663 in

3_1) $$\frac{(N_{12})[1 + (k-1)\alpha]}{N_0 + (N_{12})[1 + (k-1)\alpha]} = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}} = \frac{(N_{12})\, i}{N_0 + (N_{12})\, i}$$

oder auch in

3_2) $$\frac{1 + (k-1)\alpha}{1 + (c_{12})(k-1)\alpha} = \frac{1}{(c_{12})} \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}},$$

und für $k = 2$ in

4) $$(1 + \alpha) \frac{(c_{12})}{1 + (c_{12})\alpha} = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}}.$$

Das wäre zu vergleichen mit der Beziehung für das Dissociationsgleichgewicht unter 29), S. 664

5) $$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \frac{(c_{12})}{1 + (c_{12})\alpha} = K,$$

woraus sich ergeben würde

6) $$\frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2} = \frac{\Delta}{K} \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}} = L\Delta, \quad \left(L = \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}} \frac{1}{K}\right),$$

also

7) $$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + L\Delta}}.$$

Leider kann man von dieser so einfachen Beziehung keinen zahlenmässigen Gebrauch machen, weil die Grösse K nicht bekannt ist.

In anderer Form hat man für ein- und einwerthige Elektrolyte, da für solche $N_{12} + N_1 + N_2 = (N_{12}) + N_1$ sein muss

$8_1)$ $$(N_{12}) + N_1 = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}} [N_0 + (N_{12}) + N_1].$$

Nennt man s die Dichte der Lösung, $\overline{m}$ ihr mittleres Moleculargewicht, so wäre hiernach

$8_2)$ $$(N_{12}) + N_1 = \Delta \frac{m_0}{\overline{m}} \frac{l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{\overline{R}} s.$$

Für wässerige Lösungen hinlänglicher Verdünnung setzt Jahn $\overline{m} = m_0$, $s = 1000$, letzteres wenn die N auf Liter bezogen werden, in welchem Falle wir sie mit N' bezeichnen wollen. Es wird dann für solche Lösungen (mit $\vartheta_0 = 273$, $l_0 = 79{,}51$, $J = 420{,}3 \times 10^5$, $\overline{R} = 831{,}46 \times 10^5$, vergl. auch S. 656)

9) $$(N'_{12}) + N'_1 = 0{,}5393\, \Delta.$$

Genauer vielleicht ist die Formel

$10_1)$ $$[(N'_{12}) + N'_1] \left(1 - \frac{0{,}5393}{N'_0} \Delta\right) = 0{,}5393\, \Delta,$$

also wegen $N_0 = 55{,}56$ etwa

$10_2)$ $$(N'_{12}) + N'_1 = (0{,}5393 + 0{,}0054\, \Delta)\, \Delta.$$

Es wird dann

11) $$N'_1 = (0{,}5393 + 0{,}0054\, \Delta)\, \Delta - 1000\, \eta.$$

Mit dieser Beziehung ist also die Gleichgewichtsgleichung zusammenzuhalten, welche für diesen Fall lautet

12) $$\frac{N'^2_1}{1000\, \eta - N'_1} = K (N'_0 + 1000\, \eta + N'_1) = \frac{Ks}{\overline{m}}.$$

Wenn man von der Veränderlichkeit von $\frac{s}{\overline{m}}$ absieht und setzt

13) $$K' = K \frac{s}{\overline{m}},$$

wird

14) $$\frac{N'^2_1}{1000\, \eta - N'_1} = K',$$

welche Formel Jahn verwendet. Doch sind bei ihm die N nicht die Molekelnzahlen, bezogen auf Raumeinheit der Lösung, sondern diejenigen bezogen auf Gewichtseinheit, und zwar des Lösungsmittels. Seine Zahlen wären also noch mit dem Verhältniss der Dichte der Lösung zu der des Lösungsmittels zu multipliciren. Aber dieses Verhältniss ist in keinem Falle bestimmt, so dass nichts übrig bleibt, als die Zahlen so zu benutzen, wie sie angegeben sind. Indessen ist ja von der Veränderlichkeit der Dichte der Lösungen überhaupt abgesehen.

Ehe ich Jahn's Berechnungen aus seinen eigenen Beobachtungen mittheile, schicke ich voraus, dass Herr Biltz [1]) in einem Falle die Vereinbarkeit der Dissociationsgleichung mit der Gefrierpunktsgleichung nachgewiesen zu haben glaubt, und zwar für eine wässerige Lösung von Cäsiumnitrat, welch letzterer Stoff sogar ein starkes Elektrolyt ist. Er theilt folgende Zahlen mit:

$10^{-3}\varphi$	Δ ° C.	α	$K = \frac{\alpha^2}{(1-\alpha)10^{-3}\varphi}$
130,7	0,028	0,98	0,33
51,6	0,070	0,95	0,35
21,6	0,164	0,907	0,41
10,2	0,331	0,810	0,34
7,09	0,460	0,750	0,32
4,81	0,662	0,704	0,35
3,385	0,907	0,641	0,34
2,62	1,125	0,575	0,30
2,33	1,267	0,578	0,34

Die Zahlen in der letzten Spalte können in der That als nur in Folge der Beobachtungsunsicherheiten von einander abweichend angesehen werden. „Cäsiumnitrat", sagt in Folge dessen Herr Biltz, „ist der erste starke Elektrolyt, dessen Dissociationsverhältnisse genau bekannt sind." Das bedarf freilich, wie wir bald sehen werden, einer erheblichen Einschränkung.

Nun die Untersuchungen Jahn's. Er benutzt also die Formeln 11) und 14) ohne das Correctionsglied. Ich führe die Ergebnisse der Berechnungen nach seinen eigenen Beobachtungen [2]) über Δ an:

Natriumchlorid				Kaliumchlorid			
$10^3\eta$	Δ^0 C.	N_1'	K'	$10^3\eta$	Δ^0 C.	N_1'	K'
0,301 0	1,0242	0,251 4	1,274	0,338 6	1,1311	0,271 4	1,096
0,252 8	0,8615	0,211 8	1,094	0,258 6	0,8710	0,211 1	0,938
0,201 1	0,6895	0,170 8	0,963	0,200 8	0,6800	0,165 9	0,789
0,150 5	0,5170	0,128 3	0,742	0,150 5	0,5140	0,120 7	0,675
0,100 4	0,3485	0,087 6	0,600	0,100 2	0,3470	0,086 9	0,568
0,075 82	0,2645	0,066 83	0,497	0,075 76	0,2640	0,060 61	0,485
0,050 35	0,1760	0,044 57	0,344	0,050 43	0,1765	0,044 76	0,353
0,038 03	0,1350	0,034 88	0,372	0,037 77	0,1340	0,034 50	0,364
0,025 20	0,0895	0,023 07	0,250	0,025 34	0,0893	0,023 30	0,259

Die Zahlen für K' sind, wie man bemerkt, keineswegs, auch nicht annähernd, constant, sie fallen sehr stark mit steigender Verdünnung.

Beobachtungen anderer Forscher führen zu keinem anderen Ergebniss. Ebenso nicht, wie ich selbst gefunden habe, Rechnungen mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 218 (1902). — [2]) l. c. und Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 144 ff. (1905).

strengeren Formeln, aber unter gleichen Voraussetzungen über die Dissociation. Also zieht Jahn den Schluss, dass die Erfahrung die Gleichzeitigkeit der beiden Formeln unter 11) und 14) nicht zulässt, die Grundlagen für diese Formeln demnach einer Aenderung bedürfen. Diese Grundlagen bestehen in der Annahme über die Form des Potentials. Und dementsprechend ändert Jahn diese Form in der angegebenen Weise. Damit findet er als Gefrierpunktsgleichung für eine ein- und einwerthige Lösung

$$15)\quad \log c_0 = \Delta \frac{J}{R}\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} - \frac{b}{2N_0^2}N_1^2 - \frac{a}{N_0^2}[(N_{12}) - N_1]N_1$$
$$= \Delta \frac{J}{R}\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} - \frac{b}{2}c_1'^2 - a c_{12}' c_1',$$

und als Dissociationsgleichung

$$16)\quad \frac{c_1^2}{c_{12}} = K e^{a\left(\frac{N_{12}}{N_0} - \frac{N_1}{N_0}\right) + b\frac{N_1}{N_0}} = K e^{a(c_{12}' - c_1') + b c_1'}.$$

Hierin sind a und b Constanten und geben die c' die Concentrationen mit Bezug auf die Molekelnzahl des Lösungsmittels allein (nicht der Lösung). Für hinreichend verdünnte Lösungen gehen diese Gleichungen über in

$$17)\quad N_1\left(1 - \frac{(N_{12})}{N_0} - \frac{a}{N_0}(N_{12})\right) = \Delta \frac{J}{R}\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2}N_0 - (N_{12})$$
$$+ \frac{(N_{12})^2}{2N_0} + \frac{N_1^2}{2}\left(\frac{1}{N_0} + \frac{b}{N_0} - \frac{2a}{N_0}\right).$$

$$18)\quad \frac{N_1^2}{(N_{12}) - N_1} e^{-\frac{a}{N_0}(N_{12}) + N_1\left(\frac{2a}{N_0} - \frac{b}{N_0}\right)} = K N_0 = K'.$$

Indem die Molekelnzahlen auf Liter bezogen werden, nimmt Jahn $N_0 = 1000$ und findet als passende Werthe für $\frac{a}{N_0}$ und $\frac{b}{N_0}$ bei Kaliumchlorid -4 und -2. So ergiebt sich ihm für eine wässerige Lösung dieses Salzes:

(N_{12}')	Δ	N_1' aus Gl. 17)	$\frac{N_1'^2}{(N_{12}') - N_1'}$	K' aus Gl. 18)
0,338 6	1,1311	0,141 6	0,101	0,169
0,258 6	0,8710	0,128 9	0,128	0,166
0,200 8	0,6800	0,114 1	0,150	0,169
0,150 5	0,5140	0,097 0	0,176	0,179
0,100 2	0,3470	0,074 0	0,209	0,200
0,075 76	0,2640	0,059 30	0,214	0,203
0,051 17	0,1799	0,042 66	0,214	0,203
0,050 43	0,1765	0,041 59	0,196	0,187
0,040 50	0,1426	0,034 43	0,195	0,187
0,037 77	0,1340	0,032 78	0,215	0,206
0,030 24	0,1071	0,026 46	0,185	0,178
0,025 40	0,0893	0,022 54	0,178	0,172

Trotz des Ganges, den die Zahlen in der letzten Spalte noch aufweisen, kann die Constanz von K' noch als einigermaassen gewahrt angesehen werden.

Für wässerige Lösungen von Natriumchlorid wird $\frac{a}{N_0} = -5$, $\frac{b}{N_0} = -3$ angesetzt, die Zusammenstellung ergiebt:

(N_{12})	Δ	N_1 aus Gl. 17)	$\frac{N_1^2}{(N_{12}) - N_1}$	K' aus Gl. 18)
0,301 0	1,0242	0,121 7	0,0826	0,159
0,252 8	0,8615	0,114 3	0,0943	0,150
0,201 1	0,6895	0,104 8	0,114	0,150
0,150 5	0,5170	0,089 51	0,131	0,149
0,100 4	0,3485	0,069 87	0,160	0,162
0,075 82	0,2645	0,056 75	0,169	0,166
0,050 35	0,1760	0,040 18	0,159	0,154
0,038 03	0,1350	0,032 34	0,184	0,177
0,025 20	0,0895	0,022 01	0,152	0,147

Die Constanz des K' ist hier besser gewahrt als bei Kaliumchlorid. Jedenfalls aber hängen die Grössen a und b hiernach auch im gleichen Lösungsmittel von der Natur des Elektrolyts ab.

Da ich der Jahn'schen Erweiterung der Planck'schen Dissociationstheorie zunächst noch nicht das Wort sprechen möchte, halte ich mich noch an die bisherigen Grundlagen und habe diese einer Untersuchung zu unterziehen. Ich behandle zuerst die Gefrierpunktsformel und führe dabei einiges näher aus, was schon früher (Bd. 3, 1. S. 152 ff.) Erwähnung gefunden hat.

Die Ausgangsformel für die Gefrierpunktsgleichung ist die aus dem allgemeinen Planck'schen Wärmetönungssatz [Bd. 2, S. 311, Formel 54)] abgeleitete Beziehung

$$19) \qquad J m_0 l_0 d\vartheta = \overline{R}\vartheta^2 d(\log c_0) = \overline{R}\vartheta^2 \frac{dc_0}{c_0}.$$

Diese Gleichung besagt ursprünglich, dass, wenn im System einer Lösung und ihres zum Theil ausgefrorenen Lösungsmittels bei der Temperatur ϑ und der Concentration des Lösungsmittels c_0 Gleichgewicht herrscht und man die Temperatur des Systems um $d\vartheta$ erniedrigt, dass dann soviel Lösungsmittel aus der Lösung weiter ausfriert, bis die Concentration des Lösungsmittels in der übrig bleibenden Lösung absolut um das aus ihr zu entnehmende dc_0 gefallen ist, während der Elektrolyt darin unverändert erhalten bleibt. Wenn das geschehen ist, tritt wieder Gleichgewicht zwischen Lösung und ausgefrorenem Lösungsmittel ein, nunmehr jedoch mit der Temperatur $\vartheta - d\vartheta$ und der Concentration des Lösungsmittels $c_0 - dc_0$.

Also die Gleichung 19) bezieht sich auf das Gleichgewicht einer Lösung, aus der das Lösungsmittel ausfallen kann, als wenn die Lösung an diesem Lösungsmittel gesättigt wäre. Sättigung an Lösungsmittel geschieht aber, entweder wenn die Temperatur so hoch gestiegen ist, dass das Lösungsmittel verdampfen muss, oder wenn sie, wie im Falle, mit dem wir uns hier beschäftigen, so tief gesunken ist, dass das Lösungsmittel gezwungen ist, auszufrieren. Wir haben es so mit Verhältnissen zu thun in Folge von eintretender Uebersättigung an Lösungsmittel, wodurch ein Gleichgewicht gestört und nach Aufhebung dieser Uebersättigung durch Entfernung von Lösungsmittel wieder hergestellt wird. Die Wärme l_0 ist gewissermaassen die Ausfallwärme des Lösungsmittels bei constantem Druck und formell gerade so zu berechnen, wie die Ausfallwärme eines Elektrolyts in einer an diesem Elektrolyt übersättigten Lösung. Und selbst die Vorgänge sind nicht sehr verschieden, denn hier wie dort fällt die betreffende Substanz, Lösungsmittel oder Elektrolyt, im anderen Zustande aus, als in dem sie sich in der Lösung befindet.

Die Analogie ist vollkommen, und es handelt sich in der That um bei Temperaturvariationen von selbst eintretende Gleichgewichtsänderungen einer an Lösungsmittel gesättigten Lösung. Nicht aber kommt, immer nach der eigentlichen physikalischen Bedeutung der Formel, Uebergang von einer Lösung zu einer anderen Lösung in Betracht. Davon ist bei der Ableitung der Formel gar keine Rede, die ja nur aus dem Uebergang aus einem Gleichgewichtszustand einer Lösung in einen anderen Gleichgewichtszustand der nämlichen Lösung gewonnen ist. An keiner Stelle wird auf den Elektrolyt Bezug genommen. Nur indirect hat dieser Elektrolyt mitzuwirken, indem seine Anwesenheit in der Lösung es ermöglicht, dass die Concentration des Lösungsmittels überhaupt variiren kann. In zweiter Linie ist dann mit entscheidend, dass durch den Elektrolyt auch die Ausfallwärme und das Potential des Lösungsmittels in der Lösung beeinflusst wird. Ist keine gelöste Substanz vorhanden, so fällt die Gefrierpunktsgleichung in dem üblichen Sinne überhaupt fort. Wechselt der Elektrolyt, so ändern sich möglicher Weise Ausfallwärme und Lösungsmittelpotential.

Ja, so sehr ist bei der Ableitung der Gefrierpunktsgleichung von dem Elektrolyt abgesehen, dass für c_0 sogar eine besondere Gleichung besteht, nämlich diejenige Gleichung, die aus dem Gleichgewicht zwischen dem noch gelösten Lösungsmittel und dem schon ausgefrorenen Lösungsmittel sich ergiebt (Bd. 3, 1, S. 150). Es muss ja sein

$$20) \qquad c_0 = K_0, \quad c_0 - d c_0 = K_0 - \frac{\partial K_0}{\partial \vartheta} d\vartheta,$$

und die Gleichung kann auch aufgefasst werden als eine solche für die Variation der das Gleichgewicht zwischen noch gelöstem und schon

ausgefrorenem Lösungsmittel bestimmenden Grösse K_0, wobei selbst die indirecte Bedeutung des Elektrolyts als eines Mittels Concentrationsänderungen des Lösungsmittels erst zu ermöglichen, verschwunden ist, und die Gleichung 15) in der Planck'schen Form

$$21) \qquad Jl_0 = \frac{\overline{R}}{m_0} \vartheta^2 \frac{\partial log K_0}{\partial \vartheta}$$

auch gilt, ob Elektrolyt vorhanden ist oder nicht.

Nun kann man freilich c_0 auch unmittelbar variiren. Zunächst, indem man Lösungsmittel als solches zur Lösung hinzufügt oder der Lösung entzieht.

Nehmen wir an, es sei Lösungsmittel bei der Temperatur ϑ hinzugefügt und dadurch c_0 um dc_0 erhöht, so wird das Lösungsmittel nunmehr erst bei der höheren Temperatur $\vartheta + d\vartheta$ mit dem ausgefrorenen Lösungsmittel im Gleichgewicht sein. Wie soll aber diese höhere Temperatur eintreten, wenn sie nicht von aussen herbeigeführt wird? Geschieht letzteres nicht, so wird die zugefügte Menge Lösungsmittel einfach ausfrieren, und der frühere Zustand sich von selbst wieder herstellen. Wir haben also keinen natürlichen Vorgang vor uns, der die willkürlich vorgenommene Erhöhung von c_0 auf $c_0 + dc_0$ auch erhält und einen neuen Gleichgewichtszustand mit dieser neuen Concentration des Lösungsmittels herbeiführt. Das heisst aber, die Gleichung, um die es sich immer handelt, wird wesenlos; wir können sie nur benutzen, um eine zweite willkürliche, von uns vorzunehmende Handlung, die Temperaturerhöhung, in ihrer Stärke aus der Formel voraus zu berechnen.

Entziehen wir andererseits der Lösung unmittelbar Lösungsmittel, so dass die Concentration des letzteren in $c_0 - dc_0$ übergeht, so wird die nunmehrige Ausfriertemperatur $\vartheta - d\vartheta$ sein. Diese Temperatur ist wieder nicht vorhanden. Führen wir sie nicht selbst durch Abkühlen herbei, so bleibt abermals die neue Concentration $c_0 - dc_0$ nicht erhalten, vielmehr löst sich vom ausgefrorenen Lösungsmittel so viel wieder auf, bis die frühere Concentration c_0 sich von selbst wieder hergestellt hat.

Ganz dieselben Betrachtungen gelten, wenn die Concentrationsänderung des Lösungsmittels durch willkürliche Zuführung oder Entziehung von Elektrolyt bewirkt wird. Auch hier entsteht kein dem neuen Concentrationsverhältnisse entsprechendes Gleichgewicht zwischen gelöstem und ausgefrorenem Lösungsmittel auf natürlichem Wege; entweder stellt sich die frühere Concentration des Lösungsmittels von selbst wieder her, so dass nichts erreicht ist, oder wir müssen die Temperatur der neuen Concentration von aussen anpassen.

Man sieht, auf dem Wege willkürlicher Aenderung der Concentration des Lösungsmittels durch freihändige Zufügung oder Entnahme von Lösungsmittel oder von Elektrolyt, ist es nicht möglich, die Voraussetzungen der Theorie zu erfüllen, weil es sich eben um einen

natürlichen Vorgang handelt, der sich auf bestimmtem Wege in ganz bestimmter Weise von selbst abspielt.

Und noch eins, was damit in Zusammenhang steht. Die Planck'sche Theorie setzt Umkehrbarkeit der Vorgänge voraus. Nun ist allerdings das Ausfrieren eines Lösungsmittels durch fallende Temperatur ein umkehrbarer Vorgang, denn durch Erhöhung der Temperatur und Diffusion kann das Lösungsmittel in die Lösung wieder hineinthauen, wie es durch Erniedrigung der Temperatur und abermals Diffusion ausfror. Dagegen ist es bei Lösung eines nicht ausfallenden Elektrolyts, und das wird ja vorausgesetzt, nicht möglich, eine durch Hinzufügen von Elektrolyt vorgenommene Concentrationserhöhung wieder rückgängig zu machen; die Auflösung ist hier nicht umkehrbar, ohne ihr fremde neue Processe, wie chemische Bindung, Elektrolyse u. s. f., einzuführen. Nur bei an Elektrolyt gesättigten Lösungen vermag man den Vorgang der Lösung durch den der Ausscheidung umzukehren. Dieser Fall entspricht genau dem, dass die Concentration im Zustande des Ausfrierens des Lösungsmittels durch Hinzufügen oder Entziehen von Lösungsmittel geändert wird, denn wir haben es dann mit einer an Lösungsmittel gesättigten Lösung zu thun. Aber das Ausfallen soll ja gerade für das Elektrolyt ausgeschlossen sein. Also gelten für das Elektrolyt schon die Planck'schen Grundformeln nicht, die, als Gleichungen, an umkehrbare Vorgänge gebunden sind. Und wenn man meint, durch den umkehrbaren Vorgang der Verdünnung etwas zu gewinnen, so trifft auch das nicht zu. Denn, wie schon bemerkt, man mag die Verdünnung so weit treiben, wie man will, die einmal hineingethane Menge Elektrolyt bleibt in der Lösung, und die Lösung wird von ihr niemals frei.

Und so wird es wohl bei dem früheren sein Bewenden haben müssen, dass die aus der Planck'schen Theorie abgeleiteten Gleichungen sich immer nur auf eine Lösung beziehen und nicht gestatten, von Lösung zu Lösung, also auch nicht zum reinen Lösungsmittel, überzugehen. Was man durch einen solchen gleichwohl herbeigeführten Uebergang gewinnt, ist rein willkürlich und steht mit der Theorie höchstens in mathematischer Verbindung, nicht aber in physikalischer.

Deshalb entfällt der Begriff der Gefrierpunktserniedrigung selbstverständlich keineswegs, er schliesst sich nur an eine und dieselbe Lösung an, und ist in der Umkehrung zu gewinnen, indem gesagt wird, dass jedem Sinken der Ausfriertemperatur des Lösungsmittels aus einer Lösung um einen bestimmten Betrag eine bestimmte, nach der Formel unter 15) zu berechnende Erhöhung der Concentration dieses Lösungsmittels, und mittelbar (nämlich durch die Beziehung $1 - c_0 = c_{12} + c_1 + c_2$) also auch des in der Lösung enthaltenen Elektrolyts, entspricht. Uebertragen kann man dann auch von der durch die Anwesenheit des Elektrolyts bewirkten Gefrierpunktserniedrigung reden. Da aber bei jeder Lösung von bestimmtem Gehalte an Elektrolyt die

mögliche Gefrierpunktserniedrigung mindestens theoretisch erst eine Grenze findet, wenn alles Lösungsmittel ausgefroren ist, muss man, um zu eindeutiger Feststellung zu gelangen, nähere Bestimmungen treffen. Und dieses geschieht, indem man sagt, dass man mit dem Herabsetzen der Temperatur so weit zu gehen habe, bis das Lösungsmittel aus der Lösung eben auszufrieren beginne. Wenn man dann dafür Sorge trägt, dass die so erreichte Temperatur erhalten bleibt, tritt das ihr entsprechende Gleichgewicht zwischen gelöstem Lösungsmittel und ausgefrorenem ein und die erreichte Concentration c_0 ist die diesem Gleichgewicht entsprechende. Nach diesem Princip ist auch Jahn bei seinen Untersuchungen verfahren. Und alles wäre in Ordnung, wenn eben nicht die übliche Deutung der Gleichungen unzutreffend wäre. Also liegt alles an den geltenden Formeln. Da ein Vorgang nicht vorhanden ist, besteht die Gleichung 19) nicht, also auch nicht, wie man immer meint, ihr Integral. Die einzige Beziehung, welche in Anspruch genommen werden kann, ist die Gleichgewichtsbedingung für das bezeichnete Gleichgewicht, nämlich

$$22) \qquad \log c_0 = \log K_0.$$

Das hat auch Jahn erkannt. Er hat aber geglaubt, aus dieser Gleichung auch die Gefrierpunktsgleichung 1) ableiten zu können. Ich will seine Berechnung anführen, weil ich sie entkräften muss, wenn ich meine obigen Darlegungen von Zweifeln befreien soll.

In unseren Bezeichnungen ist, wenn eingeklammerte Grössen das ausgefrorene reine Lösungsmittel betreffen (Bd. 3, 1, S. 150),

$$23) \qquad \log K_0 = \frac{1}{R}\left(\frac{m_0}{(m_0)}(\mathfrak{P}_0) + \varphi_0\right).$$

Die Functionen $(\mathfrak{P}_0)$ und φ_0 beziehen sich auf die Ausfriertemperatur, die wir mit ϑ_1 bezeichnen. Der Genannte denkt sich die gleichen Functionen für eine andere Temperatur ϑ_2 und beide genommen für das reine Lösungsmittel, nämlich $(\mathfrak{P}_0)$ für das gefrorene reine Lösungsmittel, φ_0 für ein damit in Berührung befindliches, noch flüssiges reines Lösungsmittel (ohne Elektrolyt). Diese so definirten Functionen wollen wir durch Accente hervorheben. Für sie besteht dann die Formel

$$24) \qquad \frac{m_0}{(m_0)}(\mathfrak{P}_0') + \varphi_0' = 0,$$

da ja $c_0' = 1$ sein sollte. Man bemerke, dass zwar $(\mathfrak{P}_0)$ und $(\mathfrak{P}_0')$ gleichartige Functionen sind, die sich nur durch die abweichenden Temperaturen, für die sie gelten sollen, unterscheiden, im Uebrigen aber sich auf eine und dieselbe Substanz beziehen, reines Lösungsmittel in gefrorenem Zustande, einmal bei der Temperatur ϑ_1, das andere Mal bei der Temperatur ϑ_2. Dagegen entsprechen φ_0 und φ_0' zwar wiederum dem Lösungsmittel; aber einmal, wie es sich in der Lösung befindet, das andere Mal, wie es frei beschaffen ist, also nicht bloss in zwei ver-

schiedenen Temperaturen, sondern auch in zwei verschiedenen Zuständen, denn ein freies reines Lösungsmittel kann nicht den nämlichen Zustand haben wie ein in einer Lösung befindliches. Demnach sind φ_0 und φ_0' ausser durch die abweichende Temperatur auch noch durch andere physikalische Umstände von einander verschieden. Das nun berücksichtigt Jahn nicht. Er setzt also voraus, dass die Lösung, um die es sich handelt, so verdünnt ist, dass das Lösungsmittel in ihr sich in demjenigen Zustande befindet, der ihm zukäme, wenn es völlig frei wäre. Wir haben nicht die geringste Uebersicht darüber, wie hoch die Verdünnung sein muss, damit diese Voraussetzung als hinreichend zutreffend angesehen werden kann. Unter der gleichen Voraussetzung wird dann $\vartheta_2 - \vartheta_1$, der Unterschied der Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels gegen die Gefriertemperatur des Lösungsmittels in der Lösung klein sein, und dementsprechend setzt der Genannte

25) $$(\mathfrak{P}_0) = (\mathfrak{P}_0') + (\vartheta_2 - \vartheta_1)\frac{\partial(\mathfrak{P}_0')}{\partial\vartheta},$$

26) $$\varphi_0 = \varphi_0' + (\vartheta_2 - \vartheta_1)\frac{\partial\varphi_0'}{\partial\vartheta}.$$

Da von der Eigenschaftsänderung des Lösungsmittels durch das Befinden dieses Lösungsmittels in der Lösung abgesehen ist, kann die zweite Gleichung nur dahin gedeutet werden, dass φ_0 sich auf das Lösungsmittel in, um $\vartheta_2 - \vartheta_1$, unterkühltem Zustande bezieht. Das Lösungsmittel in der Lösung wird also, wie durch die Anwesenheit des Elektrolyts, unterkühlt behandelt, und zwar stabil unterkühlt, da sonst Unterkühlungen in der Regel labil sind.

Es ergiebt sich aber zu Folge 23) und 24)

27) $$\log K_0 = \frac{1}{R}\left(\frac{m_0}{(m_0)}\frac{\partial(\mathfrak{P}_0')}{\partial\vartheta} + \frac{\partial\varphi_0'}{\partial\vartheta}\right)(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Hierin nun ist

28) $$(\mathfrak{P}_0') = \frac{(m_0)}{\vartheta}(\Phi_0'), \quad \varphi_0' = -\frac{m_0}{\vartheta}\Phi_0',$$

woselbst die Φ thermodynamische Potentiale bedeuten, also wird auch

29_1) $$\log K_0 = \frac{m_0}{R}\left(\frac{\partial\frac{(\Phi_0')}{\vartheta}}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\frac{\Phi_0'}{\vartheta}}{\partial\vartheta}\right)(\vartheta_2 - \vartheta_1)$$

oder

29_2) $$\log K_0 = \frac{m_0}{R}\left[\frac{1}{\vartheta^2}[\Phi_0' - (\Phi_0')] - \frac{1}{\vartheta}\left(\frac{\partial\Phi_0'}{\partial\vartheta} - \frac{\partial(\Phi_0')}{\partial\vartheta}\right)\right](\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

und wegen des Gleichgewichts des flüssigen reinen Lösungsmittels gegen das feste reine Lösungsmittel

30) $$\log K_0 = \frac{m_0}{R}\left(\frac{\partial(\Phi_0')}{\partial\vartheta} - \frac{\partial\Phi_0'}{\partial\vartheta}\right)\frac{\vartheta_2 - \vartheta_1}{\vartheta}.$$

Die Differentialquotienten sind bei constantem Druck zu nehmen. Wir haben nun [Bd. 1, S. 103, Formel 107)]

$$31) \qquad \frac{\partial(\Phi_0')}{\partial\vartheta} = -J(S_0'), \quad \frac{\partial\Phi_0'}{\partial\vartheta} = -JS_0',$$

also

$$32) \qquad log\, K_0 = m_0 \frac{J}{R}(\vartheta_2 - \vartheta_1)\frac{S_0' - (S_0')}{\vartheta},$$

und da zu Folge Gleichung 3) auf S. 228 von Bd. 2 dieses Werkes

$$33) \qquad S_0' - (S_0') = \frac{l_0}{\vartheta}$$

ist, so folgt

$$34) \qquad log\, K_0 = log\, c_0 = m_0 \frac{J}{R}\frac{l_0}{\vartheta^2}(\vartheta_2 - \vartheta_1).$$

Abermals mache ich darauf aufmerksam, dass auch die Beziehungen 27) und 29) nur reines Lösungsmittel betreffen, nicht Lösungsmittel und Lösung. Die Gleichung 34) aber, schliesst Jahn, sei die Gleichung 1) mit den üblichen Vernachlässigungen integrirt. Man kann dieser Ableitung die Bewunderung nicht versagen. Aber meines Erachtens ist sie physikalisch in der Deutung, die ihr Jahn zuschreibt, unhaltbar. Sie kann gelten als Gleichung für $log\, K_0$. Dieses K_0 ist aber nicht auf das Gleichgewicht des Lösungsmittels einer Lösung zu beziehen, sondern auf das eines reinen unterkühlten Lösungsmittels, denn die Ableitung nimmt gar keinen Bezug auf das Bestehen des Lösungsmittels in der Lösung, sie ändert sich nicht im Geringsten, wenn vom Elektrolyt ganz abgesehen und vom Lösungsmittel lediglich als reiner unterkühlter Flüssigkeit gesprochen wird. Also darf nicht $log\, K_0$ gegen $log\, c_0$ ausgetauscht werden, und man hat auch auf diesem Wege nichts weiter gewonnen als eine Gleichung für eine Substanz; in diesem Falle für eine reine Flüssigkeit, die ausgehend von normalem Gleichgewicht bei Gefrieren zu normalem Gleichgewicht bei Unterkühlung geführt ist, wobei es keinen Unterschied macht, ob das letztere Gleichgewicht möglich ist oder nicht. Das liegt aber daran, dass φ_0 als von der Beschaffenheit des Lösungsmittels in der Lösung ganz unabhängig angenommen ist. Sobald das geschehen ist, hat man eben die Lösung verlassen und das reine Lösungsmittel eingeführt. Man kann sich nicht darauf berufen, dass die physikalische Abweichung des Lösungsmittels in der Lösung von dem freien Lösungsmittel unter der gemachten Annahme hoher Verdünnung zu vernachlässigen sei, denn alsdann hätte mit demselben Recht auch die Abhängigkeit von der Temperatur als kleine Grösse fortgelassen werden können, und dann würde die Ableitung zu gar nichts geführt haben. Jene Abweichung muss ebenso als kleine Grösse erster Ordnung behandelt werden, wie die Temperaturabweichung und darf in den Gleichungen nicht fehlen, wenn

man ausdrücken will, dass man es in einem Falle mit einer Lösung, im anderen Falle mit einer reinen Flüssigkeit zu thun hat.

Nach alledem glaube ich wohl, zusammenfassend, aussprechen zu dürfen, dass die Thermodynamik, folgerichtig gedeutet, keine absolute Gefrierpunktsbeziehungen ergiebt, wodurch verschiedene Lösungen mit einander verglichen werden können, sondern lediglich Beziehungen, die immer nur einer und derselben Lösung mit in der Menge unverändertem Elektrolyt angehören. Das Gleiche gilt für die Siedepunkts- und Dampfspannungsbeziehungen. Und darin muss ich meine den üblichen Anschauungen angepassten Angaben in der ersten Hälfte dieses dritten Bandes hier richtig stellen.

Und nun findet sich weiter die wichtige Folgerung, wegen deren allein diese eingehende Betrachtung ausgeführt worden ist, dass es aus der Gefrierpunktsgleichung überhaupt nicht möglich ist, ohne Weiteres die Dissociationen als solche zu berechnen, sondern nur Dissociationsunterschiede für die Lösung einer und derselben Menge Elektrolyt, bei verschiedenen Ausfriertemperaturen des Lösungsmittels.

Integriren wir die Gefrierpunktsgleichung 19), so erhalten wir entweder

35) $$\vartheta_2 - \vartheta_1 = \int_{(c_0)_1}^{(c_0)_2} \frac{\overline{R}}{J} \frac{\vartheta^2}{m_0 l_0} \frac{dc_0}{c_0},$$

oder

36) $$log\,(c_0)_2 - log\,(c_0)_1 = \int_{\vartheta_1}^{\vartheta_2} \frac{J}{\overline{R}} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2}\, d\vartheta.$$

Und diese endlichen Gleichungen sind auf eine Lösung mit bestimmter Menge Elektrolyt zu beziehen und in ihnen kann niemals eines der c_0 gleich 1 werden, dass sein Logarithmus verschwände, und wir so das andere c_0 für sich bekämen. Dieses andere c_0 würde auch nothwendig gleich 1. Trifft das aber zu, so sind alle Berechnungen für die Dissociationsconstante K nach den früheren Formeln hinfällig. Es giebt gar keine Möglichkeit, diese Grösse aus Gefrierpunktserniedrigungen absolut zu ermitteln, genau so wenig wie die Dissociation. Die früher mitgetheilten Zahlen für K (S. 716 u. a. O.) können durchaus falsch sein und werden es sicher auch sein. Es kann also aus ihnen gar kein Schluss auf die Stichhaltigkeit oder Nichtstichhaltigkeit der Theorie gezogen werden; ja, um eine Schlussweise des Herrn Nernst zu benutzen, müsste man gegen den Werth der Theorie sogar misstrauisch werden, wenn die Grösse K sich wirklich als constant erwiesen hätte, wie etwa bei Cäsiumnitrat (S. 716).

Darum muss ich auch die Jahn'sche Erweiterung der Planck'schen Theorie der Dissociation als im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft noch nicht erforderlich, vielleicht nicht einmal wünschenswerth bezeichnen, weil sie die schöne Einfachheit dieser Theorie beeinträchtigt, ohne das leisten zu können, was ihr Urheber sich von ihr verspricht. Denn aus ihr so wenig wie aus jeder anderen rein thermodynamischen Theorie vermag man mittelst Gefrierpunkts- (oder Siedepunkts- oder Spannungs-)beobachtungen absolute Dissociationen zu ermitteln. Eigentlich ist das fast selbstverständlich.

Folgerichtig muss man eine und dieselbe Lösung bei verschiedenen Temperaturen gefrieren lassen. Die Gleichung 36) gestattet dann die etwaige stete Aenderung der Dissociation zu verfolgen, woraus weiter durch Extrapolation auch die Dissociation für den Ausgangszustand ermittelt werden könnte.

Ich ändere jetzt die Bezeichnungen ein wenig und nenne ϑ_1, ϑ_2, ϑ_3, ... die Reihe fallender Temperaturen, bei denen man aus der gegebenen Lösung Lösungsmittel so lange hat ausfrieren lassen, bis Gleichgewicht eingetreten ist, und bezeichne ferner mit $c_{0,1}$, $c_{0,2}$, $c_{0,3}$, ... die zugehörigen Concentrationen des Lösungsmittels. Man hat dann allgemein

$$37) \qquad \frac{c_{0,i}}{c_{0,1}} = e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{K} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta}$$

oder

$$38) \qquad c_{0,i} - c_{0,1} = c_{0,1}\left(e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{K} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta} - 1\right),$$

also

$$39_1) \qquad c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i} - c_{12,1} - c_{1,1} - c_{2,1} = c_{0,1}\left(e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{K} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta} - 1\right),$$

oder auch, indem

$$40) \qquad e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{K} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta} = \Theta$$

gesetzt wird,

$$39_2) \qquad c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i} - (c_{12,1} + c_{1,0} + c_{2,1})(2 - \Theta) = \Theta - 1.$$

Die Grösse $c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1}$ kann, wie wir nunmehr wissen, physikalisch niemals Null sein, ohne dass auch $c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i}$ Null wird und also $\Theta = 1$, so dass auch für das Elektrolyt immer nur Concentrationsdifferenzen erhalten werden, nicht Concentrationen.

Die Gleichungen werden immer ungewisser, zu je höheren Concentrationen des Elektrolyts wir fortschreiten. Soll das ganze Lösungsmittel ausfrieren, so dass $c_{0,i} = 0$ wird, so muss, da ja von jedem beliebigen Werth $c_{0,1}$ ausgegangen werden kann, das

$$\int_{\vartheta_i}^{\vartheta_1} \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta$$

unendlich gross werden, das bedeutet, dass l_0 ins Unbegrenzte anwächst. Ein solches Verhalten der Schmelzwärme der Lösung ist wohl verständlich, weil mit steigender Concentration an Elektrolyt die Lösung mehr und mehr die Eigenschaften dieses Elektrolyts annimmt und für dieses Elektrolyt, das ja nicht ausfrieren soll, eben die Schmelzwärme unendlich gross sein muss. Es ist darum, auch abgesehen vom kryohydratischen Zustande (Bd. 2, S. 578), nicht möglich, die Ausgangsconcentration des Elektrolyts etwa dadurch absolut zu ermitteln, dass man bis zum vollständigen Ausfrieren des Lösungsmittels herabgeht, wodurch die Endconcentration bekannt, gleich 1, würde. Doch mag es auch sein, dass die Formeln überhaupt nicht so weit Geltung haben.

Wir nehmen nun zu der ersten Lösung eine zweite, für die wir alle Bezeichnungen durch Accente hervorheben. Für diese wählen wir eine derartige Ausfriertemperatur ϑ_1', dass der Ausgangswerth ihrer Concentration gleich wird dem Endwerth der Concentration der ersten Lösung. Alsdann ist für beide Lösungen zusammen

$$c'_{12,i} + c'_{1,i} + c'_{2,i} - (c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1}) = c_{0,1}(\Theta - 1) + c'_{0,1}(\Theta' - 1).$$

Und überhaupt haben wir für $\varkappa + 1$ Lösungen zusammen, deren Ausgangsgefriertemperaturen immer so geartet sind, dass jede Lösung als Ausgangsconcentration die Endconcentration der voraufgehenden Lösung aufweist,

41) $$c^{(\varkappa)}_{12,i} + c^{(\varkappa)}_{1,i} + c^{(\varkappa)}_{2,i} - (c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1})$$
$$= c_{0,1}(\Theta - 1) + c'_{0,1}(\Theta' - 1) + c''_{0,1}(\Theta'' - 1) + \cdots + c^{(\varkappa)}_{0,1}(\Theta^{(\varkappa)} - 1).$$

Selbst in dieser Gleichung darf man zu Folge der angesetzten Bedingung, nämlich dass die Temperatur $\vartheta_1^{(l)}$ so zu wählen sei, dass immer

42) $$c^{(l)}_{12,1} + c^{(l)}_{1,1} + c^{(l)}_{2,1} = c^{(l-1)}_{12,i} + c^{(l-1)}_{1,i} + c^{(l-1)}_{2,i}$$

wird, nicht $c_{12,1} + c_{1,1} + c_{2,1} = 0$ nehmen, ohne dass diese Gleichung überhaupt verschwindet.

Und so zeigt sich abermals, dass Gefrierpunktsbeobachtungen nicht zu absoluten Bestimmungen von Concentrationen, also auch nicht von Dissociationen, führen können.

Für geringe Concentrationen haben wir nach 39_1)

$43_1)$ $$c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i} = c_{0,1} \Delta \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \quad \text{oder}$$

$43_2)$ $$\frac{1}{c_{0,1}} (c_{12,i} + c_{1,i} + c_{2,i}) = \Delta \frac{J}{R} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2}.$$

Da die Concentration $c_{0,1}$ nicht gleich 1 gesetzt werden darf, spielt sie die Rolle einer unbekannten Grösse. Dieses führt auf folgende Bemerkung. Wir sahen, dass die Jahn'sche Gleichung unter 26) thatsächlich lauten müsste

44) $$\varphi = \varphi_0' + \Delta \frac{\partial \varphi_0'}{\partial \vartheta} + \xi',$$

woselbst ξ' der Abhängigkeit der Function φ von der Beschaffenheit des Lösungsmittels in der Lösung Rechnung zu tragen hätte.

Also sollte die Gleichung 34) thatsächlich sein

45) $$log K_0 = log c_0 = m_0 \frac{J}{R} \frac{l_0}{\vartheta^2} (\vartheta_2 - \vartheta_1) + \xi$$

und die Grösse ξ wäre eine Function der Eigenschaften des Lösungsmittels in der betreffenden Lösung und als solche unter anderem auch durch die Concentration c_0 bestimmt, oder durch die $c_{12} + c_1 + c_2$. In erster Näherung könnte man vielleicht

46) $$\frac{1}{R} \xi = a (c_{12} + c_1 + c_2) + b (\vartheta_2 - \vartheta_1)$$

nehmen und a und b als Constanten ansehen. Das käme darauf hinaus, für den Uebergang vom reinen Lösungsmittel zur Lösung mit der Concentration $c_{12} + c_1 + c_2$ an Stelle der üblichen einfachen Beziehung z. B. unter 2) anzusetzen

47) $$\lambda (c_{12} + c_1 + c_2) = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta_0^2} \frac{J}{R},$$

woselbst λ unbekannt wäre, und auch ohne Kenntniss wenigstens einer Dissociation nicht zu ermitteln wäre.

Das entspricht formell der Gleichung unter $43_2)$. Indessen darf man gleichwohl nicht etwa $\lambda = \frac{1}{c_{0,1}}$ ansetzen und auch nicht das Δ dieser Gleichung dem Δ jener identisch annehmen, denn die Gleichung unter $43_2)$ bezieht sich auf eine Lösung in zwei Zuständen, die unter 47) auf zwei Lösungen, jede in einem Zustand.

Jedenfalls können wir aber schreiben

48) $$c_{12} + c_1 + c_2 = \mu \Delta,$$

und da nach den hier entwickelten Ansichten μ von der Ausgangsconcentration abhängt, diese aber beliebig gewählt werden kann, so wird Δ auch von μ abhängen, also umgekehrt μ auch von Δ. In

welcher Weise, ist thermodynamisch nicht zu ermitteln. Herr J. B. Göbel[1]) findet ohne jede theoretische Begründung als brauchbare Beziehung

$$49)\quad c_{12} + c_1 + c_2 = \left(a' + \frac{1}{\alpha' + \beta' \Delta + \gamma' \Delta^2 + \delta' \Delta^3 + \varepsilon' \Delta^4}\right) \Delta,$$

oder, wie er für stark verdünnte Lösungen in der Jahn'schen Form schreibt

$$50)\quad (N'_{12}) + N'_1 = \left(a + \frac{1}{\alpha + \beta \Delta + \gamma \Delta^2 + \delta \Delta^3 + \varepsilon \Delta^4}\right) \Delta.$$

Das ist recht complicirt.

Er nimmt dann noch an, dass die Constanten a, α, β, γ, δ, ε nicht vom Elektrolyt, sondern nur vom Lösungsmittel abhängen. Indem er Lösungen eines nicht dissociirbaren Stoffes (Rohrzucker), wofür also N'_1 von vornherein bekannt, nämlich Null, ist, zur Ermittelung der Constanten anwendet, findet er

$$51)\ (N'_{12}) + N'_1 = \left(0{,}391 + \frac{1}{6{,}67 + 4{,}2\,\Delta + 9{,}2\,\Delta^2 - 8{,}4\,\Delta^3 + 3{,}4\,\Delta^4}\right) \Delta$$

und weist nun nach, dass man mit den so berechneten N'_1 bei einigen Lösungen auch der Dissociationsgleichung 14) genügen kann. Ich führe nur zwei Beispiele an:

P Gew.-Proc.	s Dichte	$10^3 \eta = (N'_{12}) = 10^3 \frac{Ps}{m}$	Δ °C.	$(N'_{12}) + N'_1$ Formel 51)	N'_1	$K' = \frac{N'^2_1}{(N'_{12}) - N'_1}$
			Natriumchlorid			
5,5267	1,044	0,982 6	3,4237	1,352 0	0,3658	0,215
2,7795	1,024	0,486 5	1,6754	0,716 0	0,2295	0,205
1,7306	1,016	0,300 5	1,0242	0,467 2	0,1667	0,207
1,4570	1,013	0,252 3	0,8615	0,400 2	0,1479	0,210
1,1677	0,011	0,202 2	0,6895	0,327 3	0,1251	0,203
0,8730	1,0075	0,150 4	0,5170	0,251 9	0,1015	0,211
0,5837	1,0049	0,100 3	0,3485	0,175 2	0,0748	0,221
0,4416	1,0037	0,075 77	0,2645	0,134 8	0,0589	0,209
0,2937	1,0024	0,050 34	0,1760	0,091 80	0,0414	0,192
0,2220	1,0018	0,038 02	0,1350	0,071 06	0,0330	0,218
0,1470	1,0011	0,025 15	0,0900	0,047 83	0,0227	0,209
			Kaliumchlorid			
6,9421	1,048	0,975 2	3,2864	1,300 0	0,3248	0,162
3,4656	1,025	0,476 2	1,6012	0,690 6	0,2143	0,176
2,4640	1,018	0,336 2	1,1311	0,510 4	0,1742	0,187
1,8925	1,014	0,257 2	0,8710	0,403 9	0,1467	0,195
1,4757	1,012	0,200 2	0,6800	0,323 0	0,1228	0,194
1,1101	1,0093	0,150 2	0,5140	0,250 6	0,1004	0,202
0,7422	1,0063	0,100 1	0,3470	0,174 5	0,0744	0,215
0,5620	1,0046	0,075 68	0,2640	0,135 1	0,0594	0,216
0,3748	1,0030	0,050 43	0,1765	0,092 05	0,0416	0,197
0,2810	1,0022	0,037 75	0,1340	0,070 55	0,0328	0,217
0,1891	1,0015	0,025 37	0,0903	0,048 12	0,0228	0,198

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **55**, 315 (1906).

Die Angaben über Δ stammen für die zwei ersten Reihen von Herrn Raoult, für die folgenden von Jahn her. Die Werthe von K' sind in der That von einander nur wenig verschieden. Es ist nicht ohne Interesse, die so berechneten Werthe für die N_1' mit den nach der van't Hoff'schen Formel von Jahn ermittelten zu vergleichen. Die Differenzen sind sehr gross; die Göbel'sche Formel giebt durchgängig erheblich kleinere Dissociationen als die van't Hoff'sche. Da diese Formel einer dissociationslosen Lösung genau angepasst ist (wofür $K' = 0$), so muss sie hiernach auch constantere Werthe für K' ergeben als die van't Hoff'sche Gleichung; das ist vorauszusehen. Aber sie leistet doch mehr, als diesem Umstande allein zuzuschreiben sein möchte. Und weil ihre Constanten vom Elektrolyt unabhängig sein sollen, übertrifft sie die Jahn'schen Formeln. Doch fehlt ihr, wie gesagt, jede theoretische Grundlage für ihre besondere Form, während das allgemeine durch die hier gegebenen Darlegungen wohl seine Erklärung findet.

Für ein ein- und einwerthiges Elektrolyt giebt die Gleichung 39$_1$) übrigens

$$52) \qquad \frac{(N_{12})_i + N_{1,i}}{N_{0,i} + (N_{12})_i + N_{1,i}} - \frac{(N_{12})_1 + N_{1,1}}{N_{0,1} + (N_{12})_1 + N_{1,1}} = \frac{N_{0,1}}{N_{0,1} + (N_{12})_1 + N_{1,1}} (\Theta - 1).$$

Für hochverdünnte Elektrolyte folgt hieraus

$$53) \quad N_{1,i} - N_{1,1} + [(N_{12})_i - (N_{12})_1] = (\Theta - 1) N_0, \quad \Theta = e^{\int_{\vartheta_1}^{\vartheta_i} \frac{J}{E} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta}.$$

Die übliche van't Hoff'sche Formel lautet unter gleichen Voraussetzungen

$$(N_{12}) + N_{1,i} = (\Theta - 1) N_0, \quad \Theta = e^{\int_{\vartheta_0}^{\vartheta_i} \frac{J}{E} \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} d\vartheta}$$

und ist mit der obigen gar nicht zu vergleichen, da jene als Differenz zweier solcher van't Hoff'schen Formeln auftritt, in deren einer $\vartheta_i = \vartheta_i$, in deren anderer $\vartheta_i = \vartheta_1$ anzusetzen wäre.

Noch ist zu erwähnen, dass in den Gleichungen auch etwaigen Nebenvorgängen Rechnung getragen werden muss. Die hier als zutreffend bezeichneten Formeln sind von solchen Nebenvorgängen nur soweit abhängig, als diese mit der zunehmenden Concentration in Folge Temperaturerniedrigung sich ändern, da es sich nur um Differenzen handelt. Die üblichen Beziehungen aber sollten diese Nebenvorgänge voll berücksichtigen. Tritt z. B. vor der Dissociation Polymerisation

des ganzen Elektrolyts ein, indem vom Elektrolyt ν Molekeln sich zu einer Molekel vereinigen, so wäre die Gleichung 8_1) zu schreiben

$$54) \qquad \frac{(N_{12})}{\nu} + N_1 = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{R} \left(N_0 + \frac{(N_{12})}{\nu} + N_1 \right).$$

Analog wird, wenn die Aenderung des Elektrolyts sich auf Hydratation mit μ Molekeln Lösungsmittel bezieht,

$$55) \qquad (N_{12}) + N_1 = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{R} [N_0 + (1 - \mu)(N_{12}) + N_1].$$

Hydrolysirt sich ein Salz, dessen beide Producte (Säure und Base) sich dann ein- und einwerthig ionisiren, so hat man

$$56) \qquad 2(N_{12}) + N_1 + N_1' = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta} \frac{J}{R} [N_0 - (N_{12}) + 2(N_{12})$$

$$+ N_1 + N_1'] = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{R} [N_0 + (N_{12}) + N_1 + N_1'],$$

woselbst N_1, N_1' sich auf die Dissociation der beiden Producte beziehen.

Wenn sich dagegen nur eines dieser Producte ionisirt, findet sich als Gleichung

$$(N_{12}) + N_1 = \Delta \frac{m_0 l_0}{\vartheta^2} \frac{J}{R} [N_0 + (N_{12}) + N_1],$$

wie ohne Hydrolyse, nur dass die Gegenwart des anderen Products auf die Grössen Δ und N_1 einwirken wird. Und so in sonstigen Fällen. Darauf hat bisher noch niemals Rücksicht genommen werden können, weil die Art der Bestimmung von (N_{12}) nicht erkennen liess, ob solche Nebenvorgänge erfolgen. Und doch mögen durch Ausserachtlassung solcher Vorgänge ganz unrichtige Ergebnisse erhalten sein. Am wenigsten in Betracht kommt bei verdünnten Lösungen Hydratation. Dagegen können Polymerisation und Hydrolyse sehr bedeutende Aenderungen in den Ergebnissen herbeiführen, wenn sie es auch selbstverständlich nicht unter allen Umständen thun müssen.

Endlich ist darauf hinzuweisen, dass die Gefrierpunktsgleichung weder Concentrations- noch Dissociationswärme berücksichtigt, die in den Versuchen gleichwohl mitwirken werden. Darauf gehe ich nicht ein, da lediglich frühere Entwickelungen (Bd. 3, 1, S. 101 ff.) zu wiederholen wären.

Wir haben nun noch von der Dissociationsgleichung zu sprechen. Das braucht nur mit wenigen Worten zu geschehen, nach dem, was früher hierüber schon eingehend gehandelt ist (S. 660 ff.).

1. Die Dissociationsgleichung ist aus einem Gleichgewicht gewonnen, bei dem die Lösung ohne jede Aenderung des Lösungsmittels, weder

Vermehrung noch Verringerung, besteht. Die einzige Aenderung, die bei Ermittelung des Gleichgewichtszustandes hier in Rücksicht gezogen wird, ist die Dissociation des gelösten Elektrolyts. Aus dieser heraus und nur aus dieser, aus keiner anderen ist die Beziehung unter 5) oder 14) abgeleitet. Dagegen liegt der Ableitung der Gefrierpunktsgleichung ausser der möglichen Aenderung der Dissociation des gelösten Elektrolyts auch noch die Aenderung des Lösungsmittels zu Grunde. Hier handelt es sich also um ein anderes Gleichgewicht, um ein solches gegen etwaige Aenderung der Dissociation und ausserdem gegen Aenderung des Lösungsmittels. Man denke nur an den durchsichtigeren Fall der Verdampfung der Lösung eines Salzes. Ohne Verdampfung kommt allein Aenderung der Dissociation in Frage, mit Verdampfung muss auch die Aenderung des Lösungsmittels durch die Verdampfung in Rücksicht gezogen werden. Hieraus schon erhellt, dass die gewöhnliche Dissociationsgleichung mit der Gefrierpunktsgleichung, letztere so aufgefasst, wie es hier geschehen ist, nicht zusammengestellt werden kann, sondern dass es noch einer Beziehung bedarf, in der auch der Aenderung des Lösungsmittels Rechnung getragen ist. Das führt zu Entwickelungen, den von Jahn angestellten und hier untersuchten entsprechend (S. 722 ff.). Jedenfalls haben wir für ein ein- und einwerthiges Elektrolyt

57) $$\frac{c_{1,i}^2}{c_{12,i}} = K_i, \quad \frac{c_{1,1}^2}{c_{12,1}} = K_1.$$

Wenn die K nur als Functionen der Temperatur aufgefasst werden, ist

58) $$K_i = K_1 + \frac{\partial K_1}{\partial \vartheta} \Delta,$$

so dass

59) $$\frac{c_{1,i}^2}{c_{12,i}} - \frac{c_{1,1}^2}{c_{12,1}} = K_i - K_1 = \frac{\partial K_1}{\partial \vartheta} \Delta$$

und für hohe Verdünnungen

60) $$\frac{(c_{1,i} - c_{1,1})(c_{1,i} + c_{1,1})}{c_{12,1}} = K_i - K_1 = \frac{\partial K_1}{\partial \vartheta} \Delta,$$

oder unter gleicher Voraussetzung

61) $$c_{1,i} - c_{1,1} = \frac{c_{12,1}}{2\,c_{1,1}} (K_i - K_1) = \frac{c_{12,1}}{2\,c_{1,1}} \frac{\partial K_1}{\partial \vartheta} \Delta$$

wird, abermals eine Beziehung nur für Dissociationsdifferenzen. Nach 57) ist auch

62) $$(c_{1,i} - c_{1,1})(c_{1,i} + c_{1,1}) = K_i\, c_{12,i} - K_{1,1}\, c_{12,1},$$

und für so geringe Temperaturintervalle und wiederum so hohe Verdünnungen, dass man die Variabilität von K vernachlässigen kann,

63) $$(c_{1,i} - c_{1,1})(c_{1,i} + c_{1,1}) = K(c_{12,i} - c_{12,1}),$$

oder unter gleicher Voraussetzung

64) $(N_{1,i} - N_{1,1})(N_{1,i} + N_{1,1}) = K'[(N_{12})_i - (N)_{12,1} - (N_{1,i} - N_{1,1})]$.

Man könnte nun nach diesen Berechnungen zunächst geneigt sein, anzunehmen, dass die von Jahn ermittelten Zahlen (S. 716) nur dadurch von der Wahrheit abweichen, dass sie alle um einen und denselben Betrag, den wir δ nennen wollen, unrichtig sind. Wir hätten dann, wenn überstrichene Buchstaben sich eben auf diese Zahlen beziehen und gesetzt wird

$$K' + 2\delta = \xi, \quad \frac{(\overline{N}_{17})_i - (\overline{N}_{12})_1}{\overline{N}_{1,i} - \overline{N}_{1,1}} = a,$$

$$aK' - \xi = \overline{N}_{1,i} + \overline{N}_{1,1}.$$

Ich theile die Berechnung für Natriumchlorid mit:

$(N_{12})_i - (N_{12})_1$	0,0128	0,0252	0,0506	0,0752	0,1253	0,1759	0,2276	0,2758
$\overline{N}_{1,i} - \overline{N}_{1,1}$ . .	0,0117	0,0215	0,0438	0,0645	0,1052	0,1477	0,1887	0,2283
$\overline{N}_{1,i} + \overline{N}_{1,1}$ . .	0,0579	0,0676	0,0899	0,1107	0,1514	0,1939	0,2349	0,2745
a	1,09	1,17	1,15	1,17	1,19	1,19	1,21	1,21

Die Zahlen für a steigen, wenn auch nicht sehr erheblich. Die Ausgleichung der acht Gleichungen, die so zu gewinnen sind, ergiebt $K' = 1{,}7273$, $\xi = 1{,}8776$, so dass $\delta = 0{,}0751$ würde. Dieser letzte Werth aber ist unzulässig, weil das kleinste (N_{12}) selbst nur 0,0252 beträgt. Also um eine constante Abweichung der Jahn'schen Ergebnisse für die Dissociation von den wirklichen Beträgen kann es sich nicht handeln. Andere Annahmen über diese Abweichung zu machen, habe ich nach mehreren vergeblichen Versuchen unterlassen müssen.

2. Bei Benutzung der Dissociationsgleichungen unter 57) ist angenommen, dass die Dissociation ohne irgend welche Nebenvorgänge geschieht, also das Elektrolyt in der Lösung seine Beschaffenheit beibehält und sich lediglich in die beiden einwerthigen Ionen zerlegt. Hierüber ist schon genügend gesprochen. Thatsächlich wissen wir eigentlich in keinem einzigen Falle, wie die Dissociation in Wirklichkeit vor sich geht. Und aus dem Umstande, dass es gelungen ist, Formeln zu ermitteln, welche einigermaassen befriedigen, wie die von Jahn aus seiner erweiterten Theorie abgeleiteten und die von Göbel gefundenen, kann man hierüber auch nichts erschliessen, da diese Formeln neue Grössen einführen, mit Hülfe deren man die Beobachtungsergebnisse in sie zu zwingen vermag. Daher scheint es mir zweckmässiger, Formeln nach der einfachen Planck'schen Theorie anzusetzen und auszuprüfen. Ich habe solche Formeln hier in ziemlich reicher Auswahl für wohl die wichtigsten Fälle mitgetheilt und kann auf sie verweisen. Andere mögen und werden noch andere gefunden haben; es dürfte nunmehr eher ein Reichthum in dieser Beziehung herrschen als ein Mangel.

Nur eins möchte ich hervorheben, dass nämlich die Annahme einer Hydratisirung des Elektrolytes nicht immer genügt, die bestehenden

Unsicherheiten zu beheben. Nach Formel 124) auf S. 678 lautet nämlich die Dissociationsgleichung für diesen Fall, entsprechend der Gleichung 55) auf S. 731

$$65) \qquad \frac{N_1^2}{(N_{12}) - N_1} = K[N_0 + (1-\mu)(N_{12}) + N_1]$$
$$= K[N_0 + (N_{12}) + N_1] - \mu K(N_{12}).$$

Wenn Hydratisirung stattfindet, muss μ positiv sein. Für die S. 716 mitgetheilten Zahlen von Jahn für (N_{12}) und N_1, letztere selbstverständlich nach der einfachen van 't Hoff'schen Gleichung bestimmt, findet das nicht statt. Es ergiebt sich immer μ als negativ und damit verliert die Gleichung ihre besondere physikalische Bedeutung, mag sie sich auch einigermaassen den Versuchsergebnissen anpassen lassen, was zutrifft. Oder aber die Gefrierpunktsformel ist nicht anwendbar, ein Standpunkt, der ja hier vertreten wird.

Wir können nicht vorwärts kommen, ehe die principiellen Bedenken erledigt sind. Aber wir wissen eben leider noch nicht, in welcher Weise aus Gefrierpunktsermittelungen die Dissociationen zu berechnen sind. Und so lange zwischen Berechnungsweisen mit so verschiedenen Ergebnissen, wie die von Jahn und von Herrn Göbel, nicht gewählt werden kann, ist alle Mühe vergeblich. Andere Methoden müssen entscheiden. Hier wird die Arrhenius'sche Theorie der Stromleitung, wenn noch die Reibung berücksichtigt wird, eingreifen können. Und dann wird es erneuter Gefrierpunktsuntersuchungen nach den mitgetheilten Grundsätzen bedürfen, falls — was ich selbstverständlich annehme — diese hier entwickelten Grundsätze richtig sind.

Neuerdings sind freilich noch zwei andere Methoden, Dissociationen zu ermitteln, ausgearbeitet worden. Die eine von ihnen kann erst später mitgetheilt werden, weil sie besonderer auf dem Gebiete der Theorie der galvanischen Ketten liegender Betrachtungen bedarf. Die zweite beruht auf der Nernst'schen Lehre von der Vertheilung der Elektrolyte zwischen nicht mischbare Lösungsmittel.

Es werden die beiden Lösungsmittel, Elektrolyte und Ionenarten, durch Accente unterschieden, das Elektrolyt sei in beiden binär. Wir haben als Gleichgewichtsbedingung

$$66) \quad (\overline{R}\log c'_{12} - \varphi'_{12})\,\delta N'_{12} + (\overline{R}\log c'_1 - \varphi'_1)\,\delta N'_1 + (\overline{R}\log c'_2 - \varphi'_2)\,\delta N'_2$$
$$+ (\overline{R}\log c''_{12} - \varphi''_{12})\,\delta N''_{12} + (\overline{R}\log c''_1 - \varphi''_1)\,\delta N''_1 + (\overline{R}\log c''_2 - \varphi''_2)\,\delta N''_2 = 0.$$

Das Elektrolyt, unzersetzt gedacht, sei in beiden Mitteln das gleiche. Dann werden $\delta N'_{12}$ und $\delta N''_{12}$ je aus zwei Theilen bestehen, einem Theil, der von dem einen Lösungsmittel in das andere übergeht, einem zweiten, der sich dissociirt (oder polymerisirt). Wir brauchen für das folgende nur den einfachen Fall anzunehmen, dass in einem der Lösungsmittel, wir sagen dem zweiten, keinerlei Aenderung im Elek-

trolyt erfolgt, so dass $\delta N_1'' = \delta N_2'' = 0$ ist. Alsdann haben wir, wenn noch die Dissociation in dem ersten Lösungsmittel unabhängig von der Anwesenheit der zweiten Lösung vor sich geht, die beiden Gleichungen

$$67) \qquad c_{12}' = c_{12}'' \overline{K}, \quad \frac{c_1'^2}{c_{12}'} = K.$$

Die erste Gleichung ist die **Vertheilungsgleichung**, die zweite die Dissociationsgleichung. $\overline{K}$ ist der Vertheilungscoëfficient (S. 513).

Wir schreiben die Gleichungen in der Form

$$68) \qquad N_{12}' = N_{12}'' \overline{K}, \quad \frac{[(N_{12})' - N_{12}']^2}{N_{12}'} = K$$

und benutzen sie in zwei Versuchen, die durch die Indices 1, 2 unterschieden werden, bei gleicher Temperatur und gleichem Druck. Setzt man dann

$$69) \qquad \frac{N_{12,1}'}{N_{12,2}'} = \frac{N_{12,1}''}{N_{12,2}''} = a,$$

so folgt

$$70) \qquad \begin{cases} N_{12,1}' = \dfrac{\sqrt{a}\,(N_{12})_1' - a\,(N_{12})_2'}{\sqrt{a} - 1}, \\ K = \dfrac{1}{\sqrt{a} - 1} \dfrac{a\,(N_{12})_2' - (N_{12})_1'}{\sqrt{a}\,(N_{12})_1' - a\,(N_{12})_2'}. \end{cases}$$

Die Herren **Rothmund und Drucker**[1]) benutzten als Elektrolyt die Pikrinsäure und als zwei Lösungsmittel Wasser und Benzol. Sie überzeugten sich — freilich durch Gefrierpunktsermittelungen —, dass im letzteren Mittel Pikrinsäure keinerlei Aenderung erfährt, weder Dissociation noch Polymerisation. Im Wasser wird Pikrinsäure dissociirt. Nun lösten sie in jedem Versuche eine bestimmte Molekelnzahl (N_{12}) in beiden Mitteln zusammen auf, schüttelten die Lösungen gehörig durch, liessen sie sich dann trennen, und ermittelten durch Titration der Benzollösung die in ihr enthaltene Molekelnzahl N_{12}'' Pikrinsäure. Hiernach ist

$$71) \qquad N_{12}'' = (N_{12})'', \quad (N_{12})' = (N_{12}) - N_{12}''.$$

Je zwei Titrationen in Benzol ergaben die Grösse a. So waren die Genannten in der Lage mit Hülfe der Gleichungen unter 70), immer unter Benutzung zweier Versuche, die N_{12}' und K zu berechnen. Folgende Tabelle enthält zunächst die Grundlagen für ihre Berechnungen an zehn Versuchen. Die Molekelnzahlen sind dabei auf Liter bezogen:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **46**, 827 (1903).

Versuch	(N_{12})	$N_{12} = (N_{12})''$	$(N_{12})'$	$\frac{(N_{12})'}{(N_{12})''}$
1	0,092 81	0,059 1	0,033 7	0,1887
2	0,068 09	0,041 2	0,026 9	0,2234
3	0,043 40	0,023 31	0,020 1	0,2850
4	0,034 72	0,017 42	0,017 3	0,3255
5	0,024 97	0,011 51	0,013 46	0,3930
6	0,016 63	0,006 63	0,010 00	0,5071
7	0,014 47	0,005 49	0,008 98	0,5544
8	0,010 28	0,003 35	0,006 97	0,7023
9	0,003 968	0,000 697	0,003 27	1,455
10	0,002 400	0,000 298	0,002 10	2,229

Die letzte Spalte enthält das Theilungsverhältniss des (unzersetzt gedachten) Elektrolyts in den beiden Lösungsmitteln; es wächst mit zunehmender Verdünnung zu Gunsten des Wassers, worüber die Auseinandersetzungen auf S. 513 ff. zu vergleichen sind.

Die Verbindung je zweier dieser Versuche führt nun zu folgenden zwei Tabellen:

1. Werthe von $N'_{12} \times 10^4$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	—	—	17,8	13,5	9,3	5,54	4,60	2,75	0,560	0,269
2	—	—	—	17,4	11,4	6,51	5,43	3,17	0,701	0,302
3	45,1	—	—	—	10,4	6,16	5,11	2,94	0,658	0,290
4	46,0	41,2	—	—	—	6,40	5,36	2,98	0,666	0,297
5	47,8	40,8	21,0	—	—	—	5,42	2,86	0,650	0,285
6	49,3	40,3	21,6	16,8	—	—	—	2,38	0,621	0,295
7	49,5	40,7	21,7	17,0	11,4	—	—	—	0,599	0,290
8	48,2	38,8	20,3	15,4	9,8	4,69	—	—	—	0,337
9	44,2	38,5	20,5	15,5	10,0	5,51	4,38	—	—	—
10	51,2	40,0	21,8	16,7	10,6	6,32	5,12	3,66	—	—

Die Zahlen in jeder Spalte sollten, da sie sich auf das gleiche N'_{12} beziehen, einander gleich sein. Das trifft annähernd zu und die Abweichungen gegen den jeweilig aus ihnen abzuleitenden Mittelwerth sind unregelmässig vertheilt.

2. Werthe von $K \times 10^8$.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Mittel
1	—	—	185	180	172	165	163	169	185	156	174
2	—	—	—	134	136	138	137	145	146	139	139
3	185	—	—	—	152	146	145	158	156	145	155
4	181	134	—	—	—	140	138	155	154	142	149
5	172	135	151	—	—	—	136	163	159	148	152
6	165	137	146	140	—	—	—	198	166	143	157
7	164	135	145	140	136	—	—	—	173	145	149
8	170	145	158	155	162	197	—	—	—	124	158
9	190	146	156	155	158	166	172	—	—	—	163
10	156	139	146	141	148	142	145	127	—	—	143
Mittel	173	139	148	143	145	149	142	152	155	143	

Die Constanz von K ist hiernach hinlänglich gewahrt, denn die Zahlen schwanken horizontal und vertikal ganz unregelmässig um einen Mittelwerth. Dieser findet sich zu 149, während die äussersten Grenzen 198 und 124 betragen. Wir dürfen also wohl annehmen, dass die Theorie den beiden behandelten Erscheinungen zusammen entspricht, also die Theorie der Vertheilung mit derjenigen der Dissociation in Einklang ist. Die genauere Ausgleichung aller Ermittelungen ergab den Herren Rothmund und Drucker für den Dissociationscoëfficient $K = 0{,}164$, für den Vertheilungscoëfficient $\overline{K} = 0{,}0281$.

Nach Kenntniss der Grösse K vermag man zu jeder Molekelnzahl (N_{12}) die zugehörige Dissociation der Pikrinsäure zu berechnen und alsdann aus der Gefrierpunktsgleichung die Gefrierpunktserniedrigung. Bestimmt man noch die Gefrierpunktserniedrigung unmittelbar und nun mit der Gefrierpunktsgleichung abermals die Dissociation, so erhält man folgende von den genannten Herren gebotene Zusammenstellung:

(N_{12}) in Liter	Δ beob.	Δ ber. aus K	α aus Δ beob.	α ber. aus K
0,004 56	0,0176	0,0166	>1	0,973
0,004 60	0,0176	0,0168	>1	0,973
0,008 39	0,0308	0,0303	0,986	0,953
0,011 45	0,0408	0,0410	0,928	0,938
0,011 49	0,0414	0,0411	0,948	0,938
0,013 84	0,0486	0,0494	0,900	0,928
0,016 24	0,0549	0,0576	0,828	0,917
0,017 85	0,0601	0,0631	0,821	0,910
0,042 18	0,1324	0,1427	0,697	0,825

Man sieht, dass die beiden Reihen für Δ wie die für α mit steigender Concentration mehr und mehr aus einander gehen; die aus der Dissociationsconstante berechnete Dissociation ist weniger variabel als die aus der Gefrierpunktserniedrigung ermittelte. Die Gefrierpunktsgleichung ist also mit der Dissociationsgleichung nicht vereinbar. Da letztere mit der Vertheilungsgleichung übereinkommt, wird der Mangel der Theorie in der Gefrierpunktsgleichung zu suchen sein. Und dieser Mangel kann nicht auf einem etwaigen Mangel der Planck'schen Theorie überhaupt beruhen, sonst vermöchte auch zwischen der Dissociations- und der Vertheilungsgleichung keine Harmonie zu herrschen.

Die Herren Rothmund und Drucker haben ihre schöne Experimentaluntersuchung im Interesse einer Erweiterung der Dissociationstheorie angestellt, die Herr Nernst[1]) erkundet und empfohlen hat. Dieser Forscher geht von dem Dalton'schen Gesetz für die Partialdrucke in einem Gasgemisch aus und er betrachtet nach van't Hoff

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 487 (1901).

die gelösten Substanzen in einer Lösung bei hinreichender Verdünnung wie ein solches Gasgemisch. Was ich selbst gegen eine solche Betrachtung an einer freien Lösung auszusetzen habe, ist oft hervorgehoben und hat mittlerweile von vielen Seiten Zustimmung gefunden. Nehmen wir aber eine Lösung mit drei Bestandtheilen, etwa Elektrolyt und zwei Ionen, deren Concentration wir für den Moment mit c', c'', c''' bezeichnen, so wären deren osmotische Drucke nach dem Dalton'schen Gesetze

72) $$p' = A'c', \quad p'' = A''c'', \quad p''' = A'''c'''.$$

Die A würden von den c nicht abhängen. Herr Nernst nimmt nun an, dass die Bestandtheile in der Lösung nicht streng diesen Gasgleichungen folgen und verallgemeinert diese, indem er ansetzt[1])

73) $$\begin{cases} p' = A'\ c'\ e^{\alpha'_1 c' + \alpha''_1 c'' + \alpha'''_1 c'''}, \\ p'' = A''\ c''\ e^{\alpha'_2 c' + \alpha''_2 c'' + \alpha'''_2 c'''}, \\ p''' = A'''\ c'''\ e^{\alpha'_3 c' + \alpha''_3 c'' + \alpha'''_3 c'''}. \end{cases}$$

Von den α wird später nachgewiesen, dass

74) $$\alpha''_1 = \alpha'_2, \quad \alpha'''_1 = \alpha'_3, \quad \alpha'''_2 = \alpha''_3$$

ist.

Die Exponentialfunctionen sind also wegen der Abweichung von den Gasgesetzen als Factoren hinzugefügt.

Um auf die Dissociationsgleichung zu kommen, geht er von derjenigen Gleichung aus, die Herrn Ostwald zu seinem Verdünnungsgesetze geführt hat, nämlich von der unter 2) auf S. 660. Beziehen sich die zwei und drei Accente auf die Ionen, so lautet diese etwas anders geschrieben

75) $$\frac{p''\,p'''}{p'} = K',$$

somit

76) $$\frac{c''\,c'''}{c'}\,\frac{A''A'''}{A'}\,e^{c'(\alpha'_3+\alpha'_2-\alpha'_1)+c''(\alpha''_3+\alpha''_2-\alpha''_1)+c'''(\alpha'''_3+\alpha'''_2-\alpha'''_1)} = K'$$

oder, mit neuen Constanten

77) $$\frac{c''\,c'''}{c'} = K\,e^{c'\beta'+c''\beta''+c'''\beta'''}.$$

Der Exponentialfactor würde also die Correctur des gewöhnlichen Dissociationsgesetzes darstellen. Die Herren Rothmund und Drucker haben aus ihren Versuchen ermittelt, dass in dem von ihnen behandelten Falle die α sich als so geringfügig erwiesen, dass diese Correctur nicht in Betracht kam.

Um die Gefrierpunktsgleichung zu erhalten, wird diese zunächst in der Form geschrieben

78) $$log\,\frac{(p)}{p} = \Delta\,\frac{m_0\,l_0}{\vartheta^2}\,\frac{J}{R}.$$

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 38, 495 (1901).

Darin bedeutet (p) den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, p den gleichen Druck dieses Mittels über der Lösung. Nach einem Verfahren, wegen dessen auf die Originalabhandlung verwiesen werden muss, wird abgeleitet

$$79) \qquad log\frac{(p)}{p} = c' + c'' + c''' + \frac{\alpha_1'}{2}c'^2 + \frac{\alpha_2''}{2}c''^2 + \frac{\alpha_3'''}{2}c'''^2 + \alpha_1'' c' c'' + \alpha_1''' c' c''' + \alpha_2''' c'' c'''.$$

Also wäre die corrigirte Gefrierpunktsgleichung

$$80) \qquad c' + c'' + c''' + \frac{\alpha_1'}{2}c'^2 + \frac{\alpha_2''}{2}c''^2 + \frac{\alpha_3'''}{2}c'''^2 + \alpha_1'' c' c'' + \alpha_1''' c' c''' + \alpha_2''' c'' c''' = \Delta\frac{m_0 l_0}{\vartheta^2}\frac{J}{R},$$

welche an Stelle von Gleichung 2) auf S. 714 zu treten hätte.

Den Zusammenhang mit der späteren Jahn'schen Theorie ersieht der Leser sofort, aber auch die vielen Einwände, die gegen diese Nernst'sche Theorie zu erheben sind und die ich nach den früheren Auseinandersetzungen ja übergehen darf. Und gegen die neue Gefrierpunktsgleichung bestehen dieselben principiellen Bedenken wie gegen die sonstige, uncorrigirte.

f) Zusammengesetzte Lösungen.

Wir müssen unterscheiden zwischen Lösungen, welche ausser einem Elektrolyt nur noch Nichtelektrolyte enthalten, und solchen, welche aus mehreren Elektrolyten gebildet sind.

Ueber den Einfluss, den der Zusatz eines Nichtelektrolyts zu einem Elektrolyt in Lösung hat, besitzen wir sehr eingehende Untersuchungen von Herrn Arrhenius[1]). Theoretisch bleiben selbstverständlich die früheren Formeln bestehen, aber die in ihnen vertretenen Grössen werden andere Werthe aufweisen, als für die reine Lösung gelten. Stellen wir die Leitfähigkeit dar durch

$$1) \qquad \varkappa = C\alpha f,$$

woselbst C eine Constante, α den Dissociationsgrad, f die Fluidität der Lösung angiebt, so wird nach erfolgtem Zusatz eines Nichtelektrolyts sein

$$2) \qquad \varkappa' = C'\alpha' f',$$

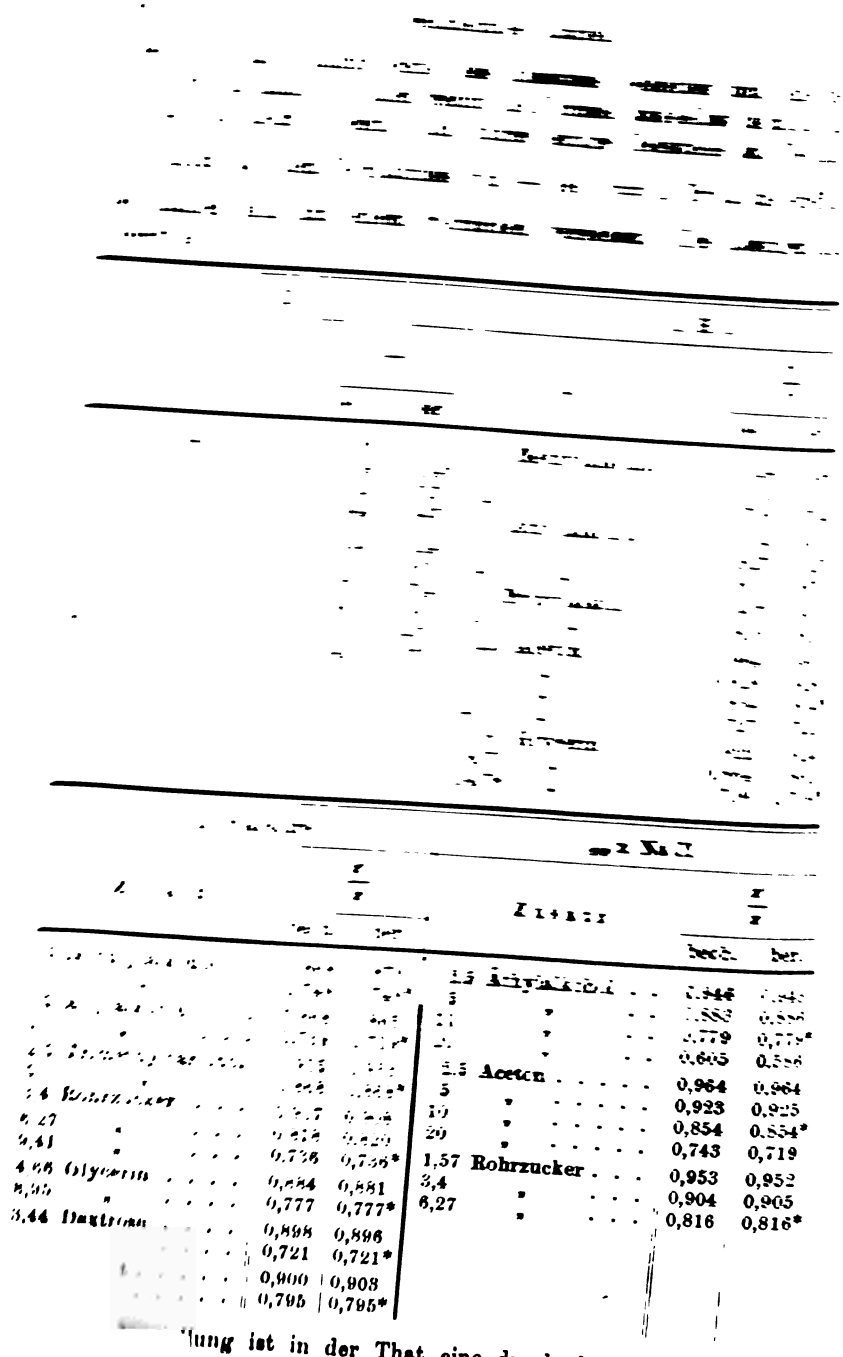
und wenn dieser Zusatz nur relativ geringfügig ist, hat man

$$3) \qquad \frac{d\varkappa}{\varkappa} = \frac{d\alpha}{\alpha} + \frac{df}{f}.$$

Herr Arrhenius hat aus zahlreichen Versuchen ermittelt, dass man für viele Zusätze annehmen darf

$$4) \qquad \varkappa' = \varkappa\left(1 - \frac{a}{2}P\right)^2,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 487 (1892).



lung ist in der That eine durchschnittlich gute und für andere Lösungen nachgewiesen. Aus allen Ver-

suchen aber ergab sich, dass durch Zusatz eines Nichtelektrolytes die Leitfähigkeit eines Elektrolytes stets verringert wird.

Die Gesammtheit der von ihm untersuchten Elektrolytlösungen, 55, mit sechs Zusätzen, theilt Herr Arrhenius in fünf Gruppen ein; in vier von ihnen findet sich a für alle Elektrolyte bei gleichem Zusatze gleich gross; die fünfte Gruppe enthält Elektrolyte mit abweichenden Werten für a:

Zusätze					
Methylalkohol	Aethylalkohol	Isopropylalkohol	Aether	Aceton	Rohrzucker
$10^3\,a$					
Gruppe 1, Säuren vom Typus HCl, Basen vom Typus KHO					
16,2	18,8	20,3	16,3	15,6	24,4
Gruppe 2, Salze vom Typus KCl					
17,5	23,4	25,6	19,9	16,2	29,9
Gruppe 3, Salze vom Typus K_2SO_4, K_2CO_3					
19,2	25,1	27,7	21,4	19,0	33,4
Gruppe 4, Salze vom Typus $BaCl_2$, $Zn(NO_3)_2$					
18,0	23,9	26,9	20,9	16,7	30,9

Die Zahlen zeigen in allen vier Gruppen den gleichen Gang. Da ferner die Folge der Gruppen von unten nach oben ungefähr der Folge des Dissociationsgrades der Elektrolyte entspricht, wächst auch a mit fallender Dissociation.

Zur fünften Gruppe gehören Säuren wie H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, H_3PO_4, $H(CO_2H)_n$, ferner Chloride vom Typus $CdCl_2$, Sulfate wie $CuSO_4$, Acetate wie $CuC_4H_6O_4$. Auch bei ihnen findet sich der angezeigte Gang. Allein Mittelwerthe für Reihen von Verbindungen lassen sich nur in wenigen Fällen bilden, so für $MgSO_4$ und $ZnSO_4$.

Mit steigender Verdünnung des Elektrolytes nimmt in der Regel der Einfluss eines Zusatzes eines Nichtelektrolyts ab, a fällt also, doch bestehen auch Ausnahmen. So haben wir für Cadmiumsulfat in der Folge der obigen Zusätze:

1,5	$CdSO_4$	31,1	40,0	41,6	36,4	34,2	35,8
0,1	„	30,1	39,0	42,4!	36,5	32,5	38,2!
0,01	„	26,3	35,3	—	32,9	27,3	36,7

Und ähnlich in anderen Fällen.

Herr Arrhenius nimmt nun an, dass für starke Elektrolyte bei geringem Zusatz eines Nichtelektrolytes die Dissociation des Elektrolytes nicht merklich beeinflusst wird. Die Aenderung der Leitfähigkeit erfolgt dann aus der Aenderung der Fluidität. Nennt man die Aenderung der Reibung einer Lösung durch Austausch von 1 Vol.-Proc.

Lösungsmittel gegen 1 Vol.-Proc. Nichtelektrolyt $\Delta\varrho$, und A und B zwei Constanten, so setzt er

$$a = A + B\Delta\varrho.$$

Aus seinen eigenen Ermittelungen über $\Delta\varrho$ berechnet er nun für die oben genannten vier Gruppen von Elektrolyten:

	1000 A	B	
Gruppe 1	8,24	0,355	
„ 2	7,06	0,508	
„ 3	7,70	0,569	
„ 4	4,59	0,639	erste Berechnung
„ 5	6,63	0,558	zweite „

Mit diesen Werthen kann man in der That die a ziemlich genau darstellen, und zwar nicht bloss für die bereits genannten sechs Zusätze, sondern für noch mehrere ähnliche. Die Differenzen der berechneten gegen die beobachteten Werthe der a betragen in der überwiegenden Zahl der Fälle kaum 1 bis 5 Proc. Doch kommen auch solche bis zu 12 Proc. vor. Die benutzten Werthe von $\Delta\varrho$ sind (Reibung des reinen Wassers als Einheit):

Zusatz:	Aceton	Methylalk.	Glykol	Aether	Allylalk.	Aethylalk.	n-Butylalk.
1000 $\Delta\varrho$ . .	19	21	26	26	26	30	30

Zusatz:	Isoamylalk.	n-Propylalk.	Isobutylalk.	Glycerin	Isopropylalk.
1000 $\Delta\varrho$ . .	31	32	33	33	36

Zusatz:	Trimethyl-carbinol	Dimethyläthyl-carbinol	Dextrose	Milchzucker	Mannit	Rohr-zucker
1000 $\Delta\varrho$ . .	40	40	40	40	43	46

Für diejenigen Elektrolyte nun, denen die obigen Formeln für a nicht genügen, nimmt Herr Arrhenius an, dass der Rest auf Rechnung einer Aenderung der Dissociation durch den Zusatz zu setzen sei und er ermittelt diese Aenderung nach der Formel 3) aus

$$5) \qquad \frac{d\alpha}{\alpha} = \left(\frac{d\varkappa}{\varkappa}\right)_{beob.} - \left(\frac{df}{f}\right)_{beob.}.$$

Die so erhaltenen procentischen Dissociationsänderungen (es sind Erniedrigungen der Dissociation) sind oft von gleicher Grössenordnung wie die procentischen Fluiditätsänderungen, mitunter überragen sie letztere sogar. Für Schwefelsäure und Oxalsäure sind sie fast gleich und betragen für alle Zusätze im Durchschnitt etwa 6×10^{-3}. Gleiches gilt für Essigsäure und Phosphorsäure, $10^3 \frac{d\alpha}{\alpha} = 13$ etwa, mit Ausschluss von Rohrzucker als Zusatz, ferner für einige Sulfate, einige Chloride u. s. f. Selbstverständlich richtet sich vieles nach der Concentration, da mit wachsender Verdünnung $d\alpha$ abnehmen wird.

Die Abhängigkeit vom Zusatz zeigt sich darin, dass im Durchschnitt der Einfluss auf die Dissociation mit wachsendem Gehalt an Hydroxylgruppen abnimmt.

Untersuchungen anderer Forscher sind zum Theil schon erwähnt, so diejenigen, welche sich auf Leitfähigkeit von Elektrolyten in alkoholischen Mischungen beziehen (S. 538). Sie stehen meist mit den Ergebnissen des Herrn Arrhenius in Einklang. So zeigen auch die Ermittelungen des Herrn Wakemann[1]) stets eine Herabsetzung der Leitfähigkeit durch Anwesenheit von Alkohol und Aceton in wässeriger Lösung. Es genügt, dieses an den Zahlen für λ_{1024} darzuthun, was durch die folgende Tabelle geschieht:

Vol.-Proc. Alkohol	Elektrolyt					
	Essigsäure	Cyanessigsäure	Glykolsäure	Monobromessigsäure	Trichloressigsäure	o-Nitrobenzoësäure
	λ_{1024}					
0	46,0	297,3	116,7	241,2	356,0	312,3
10	27,6	—	73,8	160,8	—	—
20	19,2	—	51,1	117,4	—	—
30	12,6	120,0	35,5	82,3	—	—
40	7,7	—	24,2	57,1	132,0	—
50	4,7	112,3	16,2	38,6	112,3	40,7

Die Temperatur ist wohl 25° C. Entsprechend zeigt sich auch $\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ stets kleiner als bei reinen Wasserlösungen.

Die schon erwähnten Bestimmungen von Zelinsky und Krapiwin (S. 538) zeigen, dass in Mischungen von gleichen Theilen Wasser und Methylalkohol die Leitfähigkeit der Halogen- und Ammonsäuren sogar kleiner ist als in einer der Componenten. Aus den Untersuchungen des Herrn Cohen (S. 538) wissen wir bereits, dass ein Zusatz von Methylalkohol zu äthylalkoholischer Lösung die Erniedrigung auch unterbrechen kann, wenngleich die Erniedrigung gegen reine Wasserlösungen bestehen bleibt.

Bei dem Zusatz eines Nichtelektrolyts zu der Lösung eines Elektrolyts kann es geschehen, dass ersteres durch Umwandlung mit dem Lösungsmittel oder Theilmolekeln von ihm in ein Elektrolyt übergeht. Alsdann liegen die Verhältnisse wie bei Lösungen zweier Elektrolyte. Herr C. H. J. J. Fox[2]) hat einige Angaben darüber gemacht.

Der Einfluss der Temperatur auf die Grösse a ist nicht bedeutend; a fällt mit steigender Temperatur, wie die Reibung, jedoch von 25°

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 49 (1893). — [2]) Ibid. 41, 473 (1900).

bis 43° C., also für 18° Temperaturunterschied, kaum um 5 bis 8 Proc. seines Werthes. In einzelnen Fällen kommen auch grössere Aenderungen vor.

Den Untersuchungen des Herrn Arrhenius entsprechen die von Herrn R. J. Holland [1]). Als Lösungsmittel diente jedoch reiner Methylalkohol. Die zugesetzten Elektrolyte waren für KNO_3, $NaNO_3$, $LiNO_3$, NH_4NO_3, $^1/_2Ca(NO_3)_2$ Benzol, Toluol, Xylol, Terpentinöl, für das letztgenannte Salz auch Styrol, Aethylalkohol, Aceton, Glycerin, Aethyläther und Wasser, für NaCl Aethylalkohol, Aceton, Glycerin, Wasser. Die Concentration der Elektrolyte betrug von 0,0005 n bis 0,01 n, die Mengen der Zusätze in Volumprocenten 5, 10, 15, 20.

Die Ergebnisse stimmen, wie bemerkt, in den wesentlichen Punkten mit den von Herrn Arrhenius ermittelten überein. In allen Fällen brachte auch hier der Zusatz eine Verminderung der Leitfähigkeit hervor, die mit wachsendem Procentgehalt des Zusatzes anstieg. Auch die hierfür aufgestellte Formel des Herrn Arrhenius fand sich bestätigt, und zwar selbst bis zum Höchstgehalt von 20 Proc. an Nichtelektrolyt. Ich gebe die von Herrn Holland hierfür mitgetheilten Zahlen für eine Concentration 0,01 n:

Methylalkoholische Lösung	a	$10^{10}\varkappa$	
		beob.	ber.
NaCl bei 18° C.	—	650	—
+ 5 Proc. Aceton	—	632	632
+ 10 „ „	0,0055	615	615*
+ 15 „ „	—	597	598
+ 5 „ Aethylalkohol	—	598	599
+ 10 „ „	0,0161	549	549*
+ 15 „ „	—	501	501
KNO_3 bei 23,2° C.	—	754	—
+ 5 Proc. Benzol	—	686	687
+ 10 „ „	0,0181	623	623*
+ 15 „ „	—	557	563
+ 20 „ „	—	499	505
$NaNO_3$ bei 23,2° C.	—	717	—
+ 5 Proc. Benzol	—	654	657
+ 10 „ „	0,0171	599	599*
+ 15 „ „	—	542	544
+ 20 „ „	—	488	492

Von besonderem Interesse ist, dass auch ein Zusatz von Wasser eine Verminderung der Leitfähigkeit hervorbrachte. So bei NaCl, wofür folgende Angaben gemacht werden:

[1]) Wiedem. Ann. 50, 261 (1893).

	0,01 n NaCl	0,001 n NaCl
0 Proc. H_2O .	$10^{10} \varkappa_{18} = —$	$10^{10} \varkappa_{18} = 78{,}4$
5 „ „ .	$10^{10} \varkappa_{18} = 564$	$10^{10} \varkappa_{18} = 66{,}4$
10 „ „ .	$10^{10} \varkappa_{18} = 505$	$10^{10} \varkappa_{18} = 57{,}9$

Dagegen scheint Wasser auf die Leitfähigkeit von $^1/_2 Ca(NO_3)_2$ vergrössernd zu wirken. Es war für 0,01 n dieses Salzes:

0 Proc. H_2O . . . . . $10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 322$
5 „ „ . . . . . $10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 399$
10 „ „ . . . . . $10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 430$
15 „ „ . . . . . $10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 434$
20 „ „ . . . . . $10^{10} \varkappa_{23,2^0} = 420$

Den Einfluss eines Zusatzes von Nichtelektrolyt auf den Temperaturcoëfficienten der Leitfähigkeit fand auch Herr Holland als nur geringfügig.

Endlich bemerkt er, dass eine Beziehung zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung aus seinen Versuchen nicht gefunden worden ist.

Auch Herr Nils Strindberg [1]) hat sich mit der Arrhenius'schen Formel beschäftigt und einige Controlversuche ausgeführt, weil Herr Holland bei wässerigen Lösungen fast um 30 Proc. grössere Werthe für a ermittelt hatte als Herr Arrhenius. Die Elektrolyte waren 0,008 n NaCl und 0,008 n bezw. 0,01 n $CuCl_2$, die Zusätze Aethylalkohol und Aceton, die mit 7,6 und 15,2 Proc. angewendet wurden. Die Versuche bestätigten die Arrhenius'schen Werthe für a.

Nicht ganz mit diesen Untersuchungen in Einklang stehen Bestimmungen des Herrn Roth [2]). Sie betreffen den Zusatz von Schwefeldioxyd, SO_2, zu wässerigen Lösungen. Es handelt sich dabei um an dieses Gas stets gesättigte Lösungen. In allen Fällen zeigt sich die Leitfähigkeit der Lösung von der niedrigsten angewendeten Concentration des Elektrolyts, welche 0,5 n betrug, zunächst verstärkt. Bei einigen Elektrolyten blieb diese Verstärkung bis zur höchsten angewendeten Concentration, 3 n, bestehen, so bei Sulfaten und bei Cadmium-Halogensalzen. Bei anderen nahm sie ab und ging in eine Erniedrigung über, so bei KJ, KBr, NaCl u. a. Aber auch bei Salzen der ersten Klasse weisen die Zahlen unmittelbar darauf hin, dass, wenn die Concentration des Elektrolytes noch weiter getrieben worden wäre, zuletzt die Verstärkung der Leitfähigkeit aufgehört und wohl eine Schwächung eingetreten wäre. Namentlich zeigt sich dieser Gang bei den Halogen- und salpetersauren Salzen. Ich führe einige entscheidende Zahlen für die äussersten Fälle und für den Uebergang an:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 161 (1894). — [2]) Ibid. **42**, 217 (1903).

Elektrolyt Zusatz	$10^3 \frac{1}{\varphi}$ bezogen auf Elektrolyt					
	3	2,5	2	1,5	1	0,5
	$10^4 \varkappa_{25^0\,C.}$					
KJ	291	251	215	180	130	70
$KJ + SO_2$	250	239	206	190	161	119
NaCNS	119	109	106	93	75	41
$NaCNS + SO_2$	119	119	118	109	98	75
$\frac{1}{2} CdSO_4$	60	53	52	50	40	23
$\frac{1}{2} CdSO_4 + SO_2$	96	91	89	88	76	65

Die Zahlen spiegeln die obigen Angaben deutlich wieder. Die Thatsache der Leitfähigkeitsvergrösserung lässt, wie gesagt, auf die Entstehung eines Elektrolyts aus SO_2 (vielleicht HSO_3 oder H_2SO_4) schliessen, SO_2 ist ein abnormes Elektrolyt (S. 501). Dass die Leitfähigkeit später herabgesetzt wird, erklärt Herr Roth nicht aus Dissociationshemmung durch den Zusatz oder durch Verstärkung der Reibung, sondern aus Inanspruchnahme von Ionen des Elektrolyts zur Bildung von Salzen mit dem Schwefeldioxyd nach dem Typus $K(JSO_2)$, $K(CNSSO_2)$, $K(ClSO_2)$, $K(NO_3SO_2)$. Mit den Cadmiumsalzen (und vielleicht auch den Sulfaten) würde solche secundäre Salzbildung nicht erfolgen.

Aehnlich verhalten sich andere Nichtleiter. So giebt nach Herrn Hantzsch[1]) Silbernitrat in wässeriger Lösung ohne und mit Zusatz von Ammoniakgas bei 25° C. als moleculare Leitfähigkeit:

$10^{-3}\,\varphi$	20	40	80	160	320	640
λ für $AgNO_3$	109	—	—	—	—	121
λ „ $AgNO_3 + NH_3$ . . .	106	111	116	124	134	144

Auch hier findet also bei höheren Verdünnungen eine Vermehrung, bei niederen eine Verminderung der Leitfähigkeit statt.

Einen anderen sehr bemerkenswerthen Fall bietet das von Herrn Schaposchnikow[2]) studirte Verhalten der Mischungen von reiner Salpetersäure mit reiner Schwefelsäure. Folgende Tabelle (S. 747) enthält die Ergebnisse.

Die Leitfähigkeit der Schwefelsäure steigt hiernach ganz abnorm an schon durch einen geringen Zusatz von Salpetersäure, und zwar bis zum doppelten Betrage der Summe der Leitfähigkeiten der beiden Säuren selbst. Der Genannte macht nun darauf aufmerksam, dass ganz den-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **25**, 332 (1900), nach Referat in Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 116 (1902). — [2]) Ibid. **49**, 705 (1904); **51**. 619 (1905).

Gewichtsprocente		$10^4 \times$ Leitfähigkeit bei 25° C.	10^4 Leitfähigkeit von H_2SO_4 in Wasser bei 18° C.	
H_2SO_4	HNO_3			
100	—	146	99,9 Proc. H_2SO_4	141
97,21	2,79	788	99,4 „ „	85
94,75	5,25	974	97 „ „	797
92,20	7,80	1013	95 „ „	1018
89,32	10,68	955	93 „ „	1088
87,46	12,54	905	90 „ „	1068
79,06	20,94	808	85 „ „	862
69,36	30,64	762	80 „ „	1096
59,33	40,67	715	70 „ „	2743
50,36	49,64	682	60 „ „	3715
38,66	61,36	670		
29,31	70,69	559?		
19,40	80,60	620?		
9,69	90,31	518		
5,12	94,88	433		
2,01	97,95	379		
1	99,00	423		
—	100	480		

selben Einfluss auch der Zusatz von Wasser zu Schwefelsäure hat, wie die Zahlen der beiden letzten Spalten, die deshalb hinzugefügt sind, nachweisen. Er schliesst also, dass wahrscheinlich die Schwefelsäure der zugesetzten Salpetersäure Wassermolekeln nach der Reaction

$$H_2SO_4 + 2\,HNO_3 = H_2SO_4 + H_2O + N_2O_5$$

entzieht und sich dann wie in diesem Wasser gelöst verhält. Die abnorme Höhe der Leitfähigkeit des Gemisches verbleibt bis etwa 35 Proc. H_2SO_4 + 65 Proc. HNO_3, dann sinkt die Leitfähigkeit unter die Summe der Leitfähigkeiten der Componenten, um zuletzt zur Leitfähigkeit der Salpetersäure anzusteigen. Den nach der Zusammensetzung der Elektrolyte normalen Werth würde die Leitfähigkeit haben bei etwa 90 Proc. H_2SO_4 + 10 Proc. HNO_3.

Diese Ergebnisse schon thun dar, dass die Verhältnisse bei der Mischung von Elektrolyten sehr verwickelt liegen können, und dass von vornherein sich so gut wie nichts über das zu Erwartende aussagen lässt. Die Thermodynamik wenigstens ist nicht in der Lage, irgend etwas zu entscheiden, da alle Funçtionen, von denen sie Gebrauch macht, naturgemäss unbestimmt bleiben und nur durch moleculartheoretische Betrachtungen ermittelt werden könnten. Man hat darum die Untersuchung vereinfacht und zunächst danach gefragt, wann Mischungen von Elektrolyten sich normal verhalten, die Leitfähigkeit ihrer Summe

sich additiv aus ihren Leitfähigkeiten ergiebt. Herr Bender [1]) nennt zwei Lösungen, für die letzteres zutrifft, „correspondirend", Herr Arrhenius [2]) „isohydrisch" (Bd. 3, 1, S. 115). Der erstere weist in ausgedehnten Bestimmungen nach, dass bei 18° C. correspondiren

$$1\,(NaCl),\quad 1\,(LiCl),\quad 1\,(^1/_2\,BaCl_2)$$ mit einander

und mit

$$^3/_4\,(KCl),\quad ^3/_4\,(NH_4Cl).$$

Ich führe nur zwei Beispiele an:

x	$1\,(NaCl) + x\,(^1/_2\,BaCl_2)$ $10^3 \times x$		x	$4\,(NaCl) + x\,(NH_4Cl)$ $10^3\,x$	
	beob.	additiv		beob.	additiv
1	678	678*	1	1564	1386
2	928	908	2	1888	1805
3	1149	1074	3	2195	2199*
			4	2477	2515
			5	2748	2802

Die Correspondenzstellen sind durch Sternchen hervorgehoben und stimmen mit der obigen Angabe. Sie gelten gleicher Weise für den Widerstand.

Herr Arrhenius weist nach, dass manche Elektrolyte in diesem Sinne auf weiten Strecken der Concentration isohydrisch sind, so Buttersäure und Essigsäure. Wässerige Lösungen von ihnen, in den Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 1$ bis $10^{-3}\varphi = 1024$ zusammengethan, geben als Leitfähigkeit immer die Summe der Leitfähigkeiten der einzelnen Lösungen. Aehnlich verhalten sich CH_3COOH und HCl. Andere Säuren sind nur für bestimmte Concentrationen isohydrisch, der Genannte giebt in der unten angeführten Abhandlung deren 23 an. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung solcher Säuren und der Concentrationen und Leitfähigkeiten, bei denen Isohydrie stattfindet. Die Molekelnzahlen $10^3\,(N_{12})$ beziehen sich auf Liter, die Leitfähigkeiten auf Quecksilbereinheiten bei 25° C. und sind mit 10^3 multiplicirt:

HCl		$(COOH)_2$		H_3PO_4		$C_4H_6O_6$		HCOOH		CH_3COOH	
$10^3(N_{12})$	x	(N_{12})	x	(N_{12})	x	(N_{12})	x	(N_{12})	x	(N_{12})	x
0,173 7	609	0,513	607	—	—	—	—	—	—	—	—
0,046 1	169	0,062 6	140	0,337	226	—	—	—	—	—	—
0,023 8	88,6	0,033 1	85,1	0,076 4	82,2	0,520	75,0	—	—	—	—
0,004 75	18,0	0,004 88	16,3	0,007 02	16,1	0,026	16,4	0,107 7	16,9	1,000	13,5
0,001 40	5,34	0,001 35	4,92	0,001 63	4,93	0,003 24	4,90	0,012 61	5,5	0,096 5	4,89
0,000 35	1,52	0,000 40	1,58	0,000 44	1,48	0,000 49	1,50	—	—	0,009 18	1,48

[1]) Wied. Ann. **22**, 179 (1884); **31**, 872 (1887). — [2]) Ibid. **31**, 51 (1887).

Herr Arrhenius macht darauf aufmerksam, dass in jeder Horizontalreihe, welche ja die isohydrischen Flüssigkeiten enthält, die Leitfähigkeiten „nicht sehr von einander verschieden sind". Er schliesst dann weiter, dass, wenn zwei Säurelösungen gleiches Leitvermögen besitzen, sie isohydrisch sind. Meist nimmt bei ihrer Vermischung die Leitfähigkeit, wenn sie sich nicht geradezu als Summe ihrer Leitfähigkeiten darstellt, ein wenig zu.

Für andere Säuren liegen Messungen vor von Herrn R. Hofmann [1]). Sind $\varkappa_1, \varkappa_2$ die Leitfähigkeiten der gesonderten Säuren in gleichem Volumen Wasser und bedeutet $\varkappa'$ die beobachtete Leitfähigkeit beider Säuren zusammen in demselben Volumen Wasser, so findet er bei Benutzung von Schwefelsäure als ein Elektrolyt und Phosphorsäure, Salzsäure, Jodsäure, Bromwasserstoffsäure als zweites Elektrolyt stets $\varkappa' < \varkappa_1 + \varkappa_2$ und die Differenz von $\varkappa_1 + \varkappa_2$ gegen $\varkappa'$ wächst mit steigender Concentration bis zu mehr als 40 Proc. der beobachteten Leitfähigkeit. Dagegen war eine 3,22 n Salzsäurelösung von $\varkappa = 0{,}7441$ Leitfähigkeit (Temp.?) sowohl mit einer Lösung 3,32 n Bromwasserstoff von $\varkappa = 0{,}7504$ wie mit einer Lösung 4,49 n Schwefelsäure von $\varkappa = 0{,}7081$ isohydrisch. Mischungen solcher Lösungen in Volumverhältnissen zwischen 1 und 9 ergaben für die gleiche Wassermenge immer $\varkappa' = \varkappa_1 + \varkappa_2$. Auch waren die beiden letzten Lösungen unter einander isohydrisch, nach der Regel, dass zwei Lösungen, die zu einer dritten Isohydrie zeigen, auch unter sich Isohydrie aufweisen müssen. Zu der 4,49 n Schwefelsäurelösung fand sich weiter eine 4,8 n Chromsäurelösung isohydrisch. Diese letztere nun sollte zu der hervorgehobenen 3,22 n Salzsäurelösung gleichfalls Isohydrie aufweisen. Das aber trat nicht ein, $\varkappa'$ war fast um 17 Proc. kleiner als $\varkappa_1 + \varkappa_2$. Herr Hofmann schliesst aus dieser Thatsache auf Complexbildung in der Mischung zwischen HCl und $^1/_2\,H_2CrO_4$ und er stützt diese Ansicht dadurch, dass eine weitere Chromsäurelösung ermittelt werden konnte, nämlich von 2,05 n Gehalt, welche im Mischungsverhältniss 1 : 1 mit jener Salzsäure isohydrisch ist, nicht aber, wie es doch sein sollte, in anderen Mischungsverhältnissen.

In einer späteren Arbeit bringt Herr Arrhenius [2]) weiteres Material zur Frage der isohydrischen Lösungen bei, nunmehr für stark dissociirbare Salze in Wasser. Folgende Tabelle (S. 750) enthält seine Ergebnisse.

Die Abweichungen sind in der That sehr geringfügig, obwohl es sich um nicht unbedeutende Concentrationen handelt. Starke Elektrolyte und schwache werden wohl der isohydrischen Regel ziemlich gut folgen, erstere, weil sie sich fast ganz dissociirt finden, letztere, weil sie sich wenig dissociiren. Die Schwierigkeit wird bei den mittleren Elektrolyten liegen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 584 (1903). — [2]) Ibid. **31**, 205 (1899).

Elektrolyte	Abweichung der beob. Leitf. von der berechneten in pro Mille	Temperatur
5 ccm 1 n KCl + 5 ccm 1 n NH_4Cl .	− 0,4	19,1
5 „ 0,1 n „ + 5 „ 0,1 n „ .	− 1,8	19,6
5 „ 0,5 n KNO_3 + 5 ccm 0,5 n $KClO_3$	+ 0,3	19,5
5 „ 0,05 n „ + 5 „ 0,05 n „	+ 1,2	19,4
0,9 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	+ 2,2	18,5
2 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	+ 2,0	18,5
4 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	− 0,5	18,5
8 „ 0,05 n „ + 0,9 „ 0,05 n „	+ 0,2	18,5
8 „ 0,05 n „ + 2 „ 0,05 n „	− 0,5	18,5
8 „ 0,05 n „ + 4 „ 0,05 n „	− 0,2	18,5
8 „ 0,05 n „ + 8 „ 0,05 n „	− 0,2	18,5
8 „ 0,5 n „ + 0,9 „ 0,5 n „	− 0,3	18,5
8 „ 0,5 n „ + 2 „ 0,5 n „	− 2,2	18,5
8 „ 0,5 n „ + 4 „ 0,5 n „	− 2,6	18,5
8 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	0,0	18,5
0,9 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	+ 0,1	18,5
2 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	− 1,0	18,5
4 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	− 0,6	18,5
8 „ 0,5 n „ + 2 „ 0,5 n „	0,0	18,5
8 „ 0,5 n „ + 4 „ 0,5 n „	− 0,5	18,5
8 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	− 0,5	18,5
2 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	− 3,3	18,5
4 „ 0,5 n „ + 8 „ 0,5 n „	− 3,0	18,5

Allein auch in dieser Hinsicht lässt sich nichts voraussagen. Herr H. Wolf[1]) hat die Leitfähigkeit von wässerigen Lösungen, von organischen Säuren (insbesondere Essigsäure und Weinsäure) und Alkoholen (Aethylalkohol) bei Zusatz von Salzen wie KCl, NaCl, NaBr, Natriumformiat, Natriumpropionat, Natriumacetat, Natriumvalerianat und Zinksulfat untersucht. Die Leitfähigkeit des Gemisches fand sich immer kleiner als nach additiver Berechnungsweise und die Abweichung gegen die berechneten Werthe wuchs mit steigender Concentration des beeinflussten Elektrolyts und, der Regel nach, auch mit der des beeinflussenden. Es genügt ein Beispiel anzuführen:

n	x_1	x_2	$x_1 + x_2$	$x_{beob.}$	Differenz absolut	Differenz proc. geg. x_1
0,25 KCl (1) + n Essigsäure (2)						
3,11	0,030 572	0,001 912	0,032 48	0,024 18	+ 0,008 30	27,2
1,556	0,030 572	0,001 738	0,032 31	0,027 83	+ 0,004 48	14,6
0,778	0,030 572	0,001 372	0,031 94	0,029 63	+ 0,002 31	7,6
0,1945	0,030 572	0,000 731	0,031 30	0,030 71	+ 0,000 59	1,9
0,5 KCl (1) + n Essigsäure (2)						
3,11	0,058 52	0,001 912	0,060 43	0,044 20	+ 0,016 23	27,7
1,556	0,058 52	0,001 738	0,060 26	0,051 42	+ 0,088 4	15,1
0,778	0,058 52	0,001 372	0,059 89	0,055 32	+ 0,045 7	7,8
0,1945	0,058 52	0,000 731	0,059 26	0,058 18	+ 0,010 8	1,8

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 40, 222 (1902).

Procentisch gegen den Werth von $\varkappa_1$, der Leitfähigkeit des Zusatzes, sind die entsprechenden Differenzen in beiden Reihen fast gleich. Untersuchungen an Weinsäure und Kaliumchlorid aber lehrten, dass doch alles von der Concentration des Zusatzes abhängt. So folgten die Differenzen bei Zusatz von 0,028 KCl der obigen Regel, dagegen bei Zusatz von 0,25 oder 0,5 gingen sie mit wachsender Concentration der Weinsäure aus positiven Werthen zu negativen über. Nur im letzteren Falle giebt es eine Mischung, für die die Leitfähigkeit additiv aus den Leitfähigkeiten der Componenten resultirt, die Concentration der Weinsäure in dieser Mischung betrug etwa 0,3 n. In allen anderen Fällen kann man gleiches Verhalten nur bei unendlicher Verdünnung erwarten.

Ueber die Arrhenius'sche Bedingung für Isohydrie habe ich bereits Bd. 3, 1, S. 114 ff. gesprochen. Dort ist auch angegeben, dass sie nicht allgemein gültig sein kann, sondern nur unter gewissen Voraussetzungen, von denen dahingestellt bleiben muss, wie weit sie zutreffen oder nicht.

Die beiden Elektrolyte seien ein- und einwerthig. Findet eine gegenseitige Einwirkung nicht statt und haben sie auch kein Ion gemeinschaftlich, so besteht Isohydrie, wenn (l. c., Gl. 178)

$$\frac{[K_1]}{K_1} + \frac{[K_2]}{K_2} = 1$$

ist, woselbst die $[K]$ die Dissociationscoëfficienten der Elektrolyte in der Mischung der Lösungen, die K diejenigen in den einzelnen Lösungen sind. Aus der obigen Gleichung folgt

$$[K_1] < K_1, \quad [K_2] < K_2.$$

Die Dissociationscoëfficienten müssen also durch die Mischung beider sich verringert zeigen.

Bleibt einer unverändert, so muss der andere auf Null sinken, der betreffende Stoff also Nichtelektrolyt werden; beide Stoffe müssen an Dissociationsfähigkeit in der Mischung zurückgehen. Wenigstens aber einer von ihnen muss diese stark verringern. Es wird, wenn überhaupt welche, wenig Fälle geben, bei denen diese Voraussetzung erfüllt sein kann, denn im Allgemeinen werden sich die Dissociationscoëfficienten durch die Vermischung nicht erheblich ändern, wenigstens nicht für bessere Elektrolyte und in nicht zu hohen Concentrationen. Das gilt, wenn den Elektrolyten kein gemeinsames Ion zukommt.

Haben dagegen die Elektrolyte ein Ion gemeinsam, so müsste für den Fall der Isohydrie sein [l. c, Gl. 184_6)]

$$6) \qquad \frac{[K_2]}{[K_1]} \frac{K_1}{K_2} = 1.$$

Dieser Fall ist der gewöhnlich betrachtete und Herr Arrhenius scheint von vornherein

$$7) \qquad [K_1] = K_1, \quad [K_2] = K_2$$

anzusetzen. Das ist für den Bestand der Bedingung unter 6) freilich nicht nöthig, es ist aber die einfachste Annahme. Sonst könnte man auch setzen

8) $$\frac{[K_1]}{K_1} = a, \quad \frac{[K_2]}{K_2} = a,$$

was bedeuten würde, dass zwei Elektrolyte mit gemeinsamem Ion isohydrisch sind, wenn ihre Dissociationscoëfficienten durch die Vermischung sich in gleichem Verhältniss ändern.

Nun ergiebt sich, dass der Dissociationsgrad α mit K stetig wächst, denn wir haben

9) $$\frac{d\alpha}{dK} = -\frac{\varphi}{2}\left(1 - \frac{1 + \varphi\frac{K}{2}}{\sqrt{\left(1 + \varphi\frac{K}{2}\right)^2 - 1}}\right)$$

und die Wurzel muss positiv gerechnet werden. Ist nun $a < 1$, so wäre

10) $$[\alpha_1] < \alpha_1, \quad [\alpha_2] < \alpha_2.$$

Wir haben aber für die Leitfähigkeit der Mischung (S. 587, Gl. 50) allgemein

11) $$\lambda = \frac{\eta_1([v_1^{\cdot}] + [v_1^{'}])\,\varepsilon\, e^2\,[\alpha_1] + \eta_2([v_2^{\cdot}] + [v_2^{'}])\,\varepsilon\, e^2\,[\alpha_2]}{\eta_1 + \eta_2},$$

und da im Falle der Isohydrie sein soll

12) $$\begin{cases} ([v_1^{\cdot}] + [v_1^{'}])\,\varepsilon\, e^2\,[\alpha_1] = (v_1^{\cdot} + v_2^{'})\,\varepsilon\, e^2\,\alpha_1, \\ ([v_2^{\cdot}] + [v_2^{'}])\,\varepsilon\, e^2\,[\alpha_2] = (v_1^{\cdot} + v_2^{'})\,\varepsilon\, e^2\,\alpha_2, \end{cases}$$

damit

13) $$\lambda = \frac{\eta_1\lambda_1 + \eta_2\lambda_2}{\eta_1 + \eta_2}$$

wird, so folgt aus den Vergleichungen unter 10), dass wir dann ansetzen müssen

14) $$[v_1^{\cdot}] + [v_1^{'}] > v_1^{\cdot} + v_1^{'}, \quad [v_2^{\cdot}] + [v_2^{'}] > v_2^{\cdot} + v_2^{'}.$$

Die Beweglichkeiten der Ionen würden hiernach in der Mischung grösser sein als in den einzelnen Lösungen.

Hätten wir umgekehrt $a > 1$ angenommen, so wäre

15) $$[\alpha_1] > \alpha, \quad [\alpha_2] > \alpha_2;$$

16) $$[v_1^{\cdot}] + [v_1^{'}] < v_1^{\cdot} + v_1^{'}, \quad [v_2^{\cdot}] + [v_2^{'}] < v_2^{\cdot} + v_2^{'}$$

gefolgt. Die Beweglichkeiten der Ionen könnten dann in der Mischung der Lösungen kleiner sein als in den einzelnen Lösungen.

Beides vermöchte je nach den Elektrolyten und den Lösungsmitteln vorzukommen. Die so sehr specielle Arrhenius'sche Annahme für Isohydrie ist also nicht nöthig. Die Aenderung der Beweglichkeit ist selbstverständlich eine Folge der Aenderung der Reibungsverhältnisse.

Aus Herrn Arrhenius' Theorie folgt, dass Lösungen isohydrisch sind, wenn sie im gleichen Volumen gleiche Molekeln-Concentration eines gemeinsamen Ion haben, so dass die Leitfähigkeit nur von der Gesammtzahl der Ionen abhängt. Die Elektrolyte sollen in der Mischung die Zahlen des gemeinsamen Ion gegen einander ausgleichen; sie besitzen dann gleich viele solcher Ionen und zusammen in der Mischung so viele, als sie vor der Mischung getrennt besassen. Arrhenius selbst weist dieses für Wasserstoff als gemeinsames Ion der von ihm als isohydrisch bezeichneten Säuren nach. Die folgende Tabelle ist seiner schon citirten Abhandlung entnommen. Sie giebt die Molekelnmengen dissociirten Wasserstoffs an.

HCl	$(COOH)_2$	$C_4H_6O_6$	HCOOH	CH_3COOH	Mitte
151,5	152,6	—	—	—	152,1
42,3	35,1	—	—	—	38,7
22,03	21,37	19,07	—	—	20,82
4,48	4,09	4,17	4,42	3,96	4,18
1,38	1,24	1,25	1,44	1,33	1,32
0,379	0,397	0,381	—	0,402	0,390

In der That stehen die Zahlen in den Horizontalreihen einander ziemlich nahe. Herr Tammann[1]) hat das Gleiche für die von Herrn Bender ermittelten isohydrischen Lösungen (S. 748) nachgewiesen. Immerhin bleiben nicht unerhebliche Differenzen.

Sodann sind noch die eingehenden Versuche des Herrn Wakemann[2]) über die Beeinflussung der Leitfähigkeit von Essigsäure in Wasser durch andere Säuren zu erwähnen. Er findet bei Zusatz schwacher Säuren, wie Cyanessigsäure, Propionsäure, Bernsteinsäure u. a., in seinen Ergebnissen eine „überraschende" Bestätigung der Arrhenius'schen Theorie der Isohydrie. Ich kann mich dem nicht ganz anschliessen. Alle mitgetheilten Tabellen zeigen, dass, mit sehr wenigen Ausnahmen, die auf Grund einer Annahme von Isohydrie berechneten Leitfähigkeiten des Gemisches kleiner sind als die unmittelbar beobachteten, und die Unterschiede steigen recht erheblich mit wachsender Verdünnung. Es bestehen also systematische Differenzen, und solche finden sich auch in den Reihen für die Dissociationscoëfficienten. Dass sie nicht noch stärker hervortreten, liegt in den meisten Fällen an dem zu grossen Mischungsverhältniss, mitunter auch an zu geringer Differenz in den zusammensetzenden Leitfähigkeiten. Dass Salzsäure sich der Regel nicht fügt, hat der Genannte selbst hervorgehoben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 173 (1894). — [2]) Ibid. 15, 159 (1894).

In Folge solcher Differenzen hat man versucht, für die Berechnung der Leitfähigkeit von Gemischen andere Regeln aufzustellen, als die aus der Annahme einer Isohydrie sich ergebenden, indem man eben von letzterer absah.

Herr Noyes[1]) untersuchte Mischungen von Elektrolyten mit beschränkt löslichen anderen Elektrolyten, insbesondere die Beeinflussung der Löslichkeit dieser durch jene. Dabei benutzt er zunächst die Grundlagen der Nernst'schen Theorie in der von ihm gewählten besonderen Fassung dieser Theorie. Ich habe schon Bd. 3, 1, S. 117 ff. nachgewiesen, dass diese Nernst'sche Theorie nur unter zwei recht besonderen Bedingungen Geltung haben kann, also nur einen sehr beschränkten Werth hat. Ob diese Bedingungen bei Herrn Noyes' Untersuchungen erfüllt waren, kann ich nicht sagen. Zweitens werden die Dissociationsgleichungen, und zwar in der Rudolphi-van't Hoff'schen Form verwendet. Drittens beruht alles auf Näherungsrechnungen. Herr Arrhenius[2]) hat denn auch nachgewiesen, dass die Noyes'sche Methode zu von den Thatsachen sehr abweichenden Ergebnissen führen kann, jedenfalls zu viel abweichenderen als seine Theorie auf Grundlage der Isohydrie. Gleichwohl darf Herrn Noyes' Verfahren ein gewisser Werth nicht abgesprochen werden, zumal auf einem Gebiete, wo noch alles so unsicher und unübersichtlich ist.

Das eine Elektrolyt sei CD, das beschränkt lösliche AB. Durch Dissociation und Wechselwirkung können wir in der Mischung acht Substanzen haben, die vier Ionen A, B, C, D und die vier zusammengesetzten Körper AB, CD, AD, CB, deren Molekelnzahlen durch a, b, c, d bezeichnet werden. Die bekannte gelöste Molekelnzahl von CD sei n. die zu ermittelnde von AB sei m. Dann ist

17) $$a + c + A = m, \quad a + d + B = m;$$

18) $$b + c + D = n, \quad b + d + C = n.$$

Aus der Nernst-Noyes'schen Löslichkeitstheorie werden noch die Gleichungen hinzugefügt (Bd. 3, 1, S. 124, Gleichung 213_2), 214_1

19) $$a = m_0(1 - \alpha_0), \quad A \times B = m_0^2 \alpha_0^2,$$

woselbst m_0 sich auf den Werth der Grösse m des Elektrolyts AB in reinem Wasser bezieht und α_0 die Dissociation in reinem Wasser feststellt. Aus den Gleichungen unter 17) und 19) folgt dann

20) $$m = m_0 - m_0\alpha_0 + \sqrt{m_0^2\alpha_0^2 + \left(\frac{c-d}{2}\right)^2} + \frac{c+d}{2}.$$

Sind c und d Null, d. h. wirken die beiden Elektrolyte auf einander chemisch nicht ein, so hat man

$$m = m_0,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 602 (1892) und 27, 266 (1898). Ich beziehe mich auf die letzte Arbeit. — [2]) l. c.

das würde bedeuten, dass die Löslichkeit des Elektrolyts AB unabhängig ist vom Elektrolyt CD.

Freilich steht nichts im Wege, der Wurzel auch das negative Zeichen zu verleihen, denn auch dann kann m noch positiv sein, namentlich wenn die Substanz AB nur schwach dissociirbar ist. Für $c = d = 0$ hätte man dann

$$m = m_0 - 2 m_0 \alpha_0,$$

und abermals

$$m = m_0,$$

wenn AB überhaupt ein Nichtelektrolyt ist. Die Löslichkeit eines Nichtelektrolyts in einer elektrolytischen Lösung würde ohne secundäre Umsetzungen mit dem Elektrolyt von der Anwesenheit dieses überhaupt unabhängig sein. Die eines Elektrolyts könnte unter gleichen Umständen nach Maassgabe der Dissociirbarkeit verringert erscheinen, so lange wenigstens letztere die Hälfte dieses Elektrolyts nicht betrifft. Das würde auf die Möglichkeit unstabiler Verhältnisse schliessen lassen, aber ich kenne keine Beispiele dafür. Ferner:

Sind die Ionen für jedes der beiden Elektrolyte gleichwerthig, so dass man hat

$$A = B, \quad C = D,$$

so wird nach 17) und 18) auch

$$c = d,$$

somit, bei positivem Wurzelzeichen

21) $$m = m_0 + \frac{c + d}{2}.$$

Soviel also von dem einen Elektrolyte mit dem anderen Elektrolyte zu nicht dissociirter Substanz sich umsetzt, soviel löst sich in diesem Falle in der Mischung mehr auf.

Sonst berechnet Herr Noyes c und d nach den Dissociationsformeln für die Umsetzungsproducte AD und CB, wofür die von Rudolphi-van't Hoff angegebenen benutzt werden. Man hat dann allgemein

22) $$A \times D = K_1 c^{1/2}, \quad C \times B = K_2 d^{1/2}.$$

Für K_1, K_2 werden die Werthe in reinem Wasser angesetzt und es werden diese Grössen nach dem Arrhenius'schen Gesetze für jedes der Elektrolyte aus seiner Leitfähigkeit berechnet.

Näherungswerthe für A, B, C, D sind

23) $$A = m_0 \alpha_0, \quad B = m_0 \alpha_0, \quad C = n \alpha_1, \quad D = n \alpha_1.$$

α_0, α_1 bedeuten die Dissociationen von AB und CD in reinem Wasser. Mit diesen erhält man aus 22) erste Näherungswerthe für c und d. Heissen diese c', d', so gehen C, D in die neuen Näherungswerthe über

$$C = (n - d')\alpha_1, \quad D = (n - c')\alpha_1,$$

während A und B unverändert bleiben. Aus 22) ergeben sich dann weitere Näherungswerthe für c, d u. s. f.

Diese Berechnungsweise soll stattfinden, wenn die Umsetzungsproducte stark dissociirt sind. Wegen der Berechnungsweise für andere Fälle verweise ich auf die Abhandlung. Die bedenklichste Annahme ist immer, dass die Dissociationscoëfficienten der Elektrolyte in der Mischung die gleichen sind wie diejenigen in ihren eigenen reinen Lösungen. Diese Annahme wird freilich auch von Herrn Arrhenius derjenigen der Isohydrie zu Grunde gelegt.

Das Schlussergebniss besteht in Folgendem:

Setzt man $m - m_0(1 - \alpha_0) = x$, $m_0^2\alpha_0^2 = l$, und nennt die Dissociationscoëfficienten der Substanzen CD, AD, CB der Reihe nach K_b, K_c, K_d, so hat man

I. 24) $$m = m_0,$$

wenn die Umsetzungsproducte AD, CB vollständig dissociirt sind,

II. 25) $$K_{c\,\mathrm{od.}\,d}x^3 + lx^2(ln + lK_{c\,\mathrm{od.}\,d})x - l^2 = 0$$

als Gleichung für x (also für m), wenn das beeinflussende Elektrolyt und ein Umsetzungsproduct (CB oder AD) vollständig dissociirt sind,

III. 26) $$\begin{aligned} K_{c\,\mathrm{od.}\,d}^2x^5 &+ lK_{c\,\mathrm{od.}\,d}x^4 + lK_{c_2\,\mathrm{od.}\,d}(K_b - 2K_{c\,\mathrm{od.}\,d})x^3 \\ &+ l^2(K_b - 2K_{c\,\mathrm{od.}\,d})x^2 + l^2(K_{c\,\mathrm{od.}\,d}^2 - K_bK_{c\,\mathrm{od.}\,d} - nK_b)x \\ &+ l^3(K_{c\,\mathrm{od.}\,d} - K_b) = 0, \end{aligned}$$

wenn nur eines der Umsetzungsproducte (CB oder AD) vollständig dissociirt ist.

Folgende Versuchsergebnisse, die Herr Noyes im Verein mit Herrn David Schwartz[1]) erhalten hat, sollen die Berechnungsweise nach II. und III. rechtfertigen. Silberbenzoat ($AgC_6H_5CO_2$) war das schwer lösliche Salz, das zweite Elektrolyt bestand in Salpetersäure (HNO_3) oder in Chloressigsäure ($CH_2ClCOOH$). Die Ionen sind $Ag^{\cdot}$, $C_6H_5CO_2'$; $H^{\cdot}$, NO_3'; $H^{\cdot}$, CH_2ClCO_2'. Also als Umsetzungsproducte sind angenommen $AgNO_3$, $C_6H_6CO_2$; $AgCH_2ClCO_2$, $C_6H_6CO_2$: Silbernitrat, Benzoësäure; chloressigsaures Silber, Benzoësäure. Für Lösungen in Salpetersäurelösungen wird die Gleichung dritten Grades, für die in Chloressigsäure die fünften Grades benutzt. Es sollen also im ersten Falle HNO_3 und $AgNO_3$ vollständig dissociirt sein, im zweiten Falle soll die vollständige Dissociation nur das chloressigsaure Silber betreffen. Die Zahlen sind:

---

[1]) l. c., S. 279.

Silberbenzoat in wässeriger Salpetersäurelösung.

Concentration von HNO_3	Löslichkeit des Silberbenzoats		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.
0,00	0,011 44	—	—
0,004 435	0,013 95	0,014 06	+ 0,78
0,008 870	0,016 98	0,017 03	+ 0,29
0,008 915	0,017 15	0,017 06	— 0,53
0,017 74	0,023 24	0,023 90	+ 2,76
0,017 83	0,023 51	0,023 96	+ 1,89
0,026 74	0,030 71	0,031 59	+ 2,79

Silberbenzoat in wässeriger Chloressigsäurelösung.

Concentration von $C_2H_3ClCO_2$	Löslichkeit des Silberbenzoats		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.
0,00	0,011 44	—	—
0,003 935	0,013 85	0,013 68	— 1,24
0,007 87	0,016 12	0,015 88	— 1,51
0,015 74	0,020 93	0,021 17	+ 1,13

In beiden Fällen übrigens wächst die Löslichkeit mit steigender Concentration des beeinflussenden Elektrolytes. Gemeinschaftliche Ionen der ursprünglichen Elektrolyte sind in beiden Fällen nicht vorhanden. In anderen Fällen tritt unter gleichen Umständen stete Abnahme der Löslichkeit ein. Die Herren Hoffmann und Langbeck[1]) theilen hierfür mehrere Beispiele mit. So bleibt sich die Löslichkeit von Benzoësäure in Wasser bei Gegenwart von Dextrose fast gleich, auch wenn die Molekelnconcentration dieses Zuckers im Cubikcentimeter von 0 bis 0,018 875 6 zunimmt, indem sie nur zwischen 0,000 503 und 0,000 505 schwankt. Aber bei Gegenwart der Elektrolyte NaCl, KCl, $NaNO_3$ und KNO_3, mit deren keinem die Säure Ionen gemeinsam hat, fällt die Löslichkeit nicht unerheblich. Die Versuche sind bei 25 und 45° C. ausgeführt. Bei Salicylsäure in Gegenwart der genannten Elektrolyte steigt die Löslichkeit erst, um dann zu fallen. In Gegenwart der Nichtelektrolyte Dextrose, Aethylalkohol, Isobutylalkohol, Rohrzucker steigt die Löslichkeit stetig an. Wie diese Säure, verhält sich auch o-Nitrobenzoësäure. Zahlen folgen bald.

Es ergiebt sich aber, dass alle Gänge vertreten sind und nichts sich voraussagen lässt, so dass die Verhältnisse so einfach, wie die Nernst'sche Theorie sie darstellt, wonach eigentlich die Löslichkeit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 51, 385 (1905).

eines Stoffes, Elektrolyt oder Nichtelektrolyt, durch Gegenwart eines anderen Stoffes, der entweder Nichtelektrolyt ist, oder zwar als Elektrolyt auftritt, aber ohne mit dem Stoff gemeinsame Ionen zu haben, überhaupt nicht beeinflusst werden sollte, nicht liegen.

Die genannten Herren wenden die Dissociationstheorie allgemein an, und zwar in derjenigen Erweiterung, die Jahn eingeführt hat. Da sich diese Theorie in den üblichen Entwickelungen hält und ich in diesem Werke (Bd. 3, 1, S. 117 ff.) dargethan habe, dass diese Entwickelungen unzulänglich sind, darf ich wegen ihrer selbst auf die Abhandlung der Herren verweisen und mich mit Angabe des Schlussergebnisses begnügen. Die Herren finden — unter der Annahme, dass der Dissociationscoëfficient einer Substanz von den eigenen Concentrationen dieser Substanz und ihrer Ionen nicht abhängt (sie sagen, dass das Ostwald'sche Verdünnungsgesetz gilt) —, dass die Gesammtlöslichkeit der als ein- und einwerthig angenommenen beeinflussten Substanz in der Lösung bestimmt ist durch

$$27) \qquad C' = C_0 e^{c_0 A + c_1 B} + C_1 e^{c_0 D + c_1 E}.$$

Darin bedeutet $C' = C_0 + C_1$ die Concentration dieser Substanz, undissociirt gedacht (also der gesammten in die Lösung gethanenen Menge), in der Lösung, C_0, C_1 sind die Concentrationen des nicht dissociirten Theiles und eines Ion der Substanz in reinem Lösungsmittel, c_0, c_1 stellen die entsprechenden Concentrationen für die beeinflussende Substanz gleichfalls im reinen Lösungsmittel dar und A, B, D, E sollen Functionen allein von Temperatur und Druck sein. Die Gleichung enthält im allgemeinen Falle vier unbekannte Grössen, mit Hülfe deren sie den Beobachtungen anzupassen ist.

Sie stellt eine Art Compromiss zwischen der Jahn'schen und der einfachen Planck'schen Dissociationstheorie dar, indem sie für die einfachen Lösungen von der letzteren, für zusammengesetzte von der ersteren Gebrauch macht und ausserdem voraussetzt, dass die Grössen, welche für die einfachen Lösungen entscheidend sind (die Functionen φ), in die zusammengesetzten ohne Aenderung eingehen. Letzteres kann kaum als zulässig angesehen werden, wenn auch viele es als fast selbstverständlich betrachten.

Ist die beeinflussende Substanz ein Nichtelektrolyt, so hat man $c_1 = 0$, somit

$$28) \qquad C' = C_0 e^{c_0 A} + C_1 e^{c_0 D}.$$

Diese Formel wird noch vereinfacht, indem gesetzt wird

$$29) \qquad C' = C_0 e^{c_0 A} + C_1,$$

also $D = 0$, so dass der dissociirte Theil trotz Löslichkeitserhöhung unverändert bleiben soll. Diese Formel genügt in der That, wenn von Rohrzucker als beeinflussender Substanz abgesehen wird. Bei diesem

Zucker werden aber Inversionen durch das Elektrolyt angenommen. A findet sich für Salicylsäure in allen Fällen positiv, also steigt die Löslichkeit dieser Säure in allen diesen Fällen mit wachsender Concentration des Nichtelektrolyts. Für o-Nitrobenzoësäuren ergiebt sich A negativ. C_1 wurde aus dem Ostwald-Arrhenius'schen Verdünnungsgesetz ermittelt. Ich führe nur zwei Beispiele an, Salicylsäure in wässeriger Aethylalkohollösung, o-Nitrobenzoësäure in gleicher Dextroselösung, beide bei 25° C.

Salicylsäure-Aethylalkohollösung $C_0 = 2{,}2417 \times 10^{-4}$, $C_1 = 0{,}6434 \times 10^{-4}$, $A = +13{,}93$				o-Nitrobenzoësäure-Dextroselösung $C_0 = 5{,}4707 \times 10^{-4}$, $C_1 = 0{,}4689 \times 10^{-4}$, $A = -3{,}216$			
$10^3 \times c_0$	$10^4 \times C'$			$10^2 \times c$	$10^4 \times C'$		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.		beob.	ber.	Differenz in Proc.
0	2,8851	2,8850	—	0	7,9396	7,9396	—
0,03704	2,8931	2,8967	— 0,12	0,03601	7,9351	7,9334	+ 0,02
0,04488	2,8970	2,8991	— 0,08	0,04497	7,9246	7,9318	— 0,09
0,07287	2,9083	2,9074	+ 0,03	0,03342	7,9305	7,9290	+ 0,02
0,1000	2,9150	2,9166	— 0,05	0,05025	7,9077	7,9237	— 0,20
0,1469	2,9343	2,9315	+ 0,10	0,1006	7,9010	7,9079	— 0,10
0,3138	2,9901	2,9852	+ 0,17	0,2563	7,8619	7,8596	+ 0,03
0,4596	3,0400	3,0333	+ 0,23	0,5280	7,7888	7,7764	+ 0,15
0,6779	3,1064	3,1071	— 0,02	0,7915	7,7224	7,6917	+ 0,38
1,3995	3,3550	3,3675	— 0,37	1,1180	7,5858	7,6034	— 0,23
1,8885	3,5280	3,5595	— 0,88				
2,1975	3,6509	3,6877	— 1,00				
2,8653	3,9253	3,9846	— 1,48				

Die Formel entspricht allerdings dem Verlaufe der beobachteten Zahlen, doch fällt es immerhin auf, dass bei Salicylsäure zuletzt die Differenzen systematisch wachsen. Auch ist der Gang überhaupt nicht sehr erheblich. Uebrigens lehren fernere Beobachtungen derselben Herren, dass die Grösse A mit steigender Temperatur algebraisch zunimmt. Man hat

	bei Salicylsäure	o-Nitrobenzoësäure	Benzoësäure
Aethylalkohol	$25°$: $A = +13{,}93$ $35°$: $A = +16{,}62$		
Dextrose . . .	$25°$: $A = +3{,}262$ $35°$: $A = +3{,}998$	$25°$: $A = -3{,}216$ $35°$: $A = -2{,}242$	$25°$: $A = 0$ $45°$: $A = +0{,}82655$
Isobutylalkohol	$25°$: $A = +34{,}40$ $35°$: $A = +39{,}46$		

Für Elektrolyte, welche als beeinflussende Substanzen dienen, wird die Formel 27) gleichfalls vereinfacht. Es wird

30) $C_1 = C\alpha, \quad C_0 = C(1-\alpha); \quad c_1 = c\beta, \quad c_0 = c(1-\beta)$

gesetzt, α, β sind die Dissociationen der beiden Substanzen und werden wieder aus dem Ostwald'schen Veränderungsgesetz für reine Lösungen mittelst der Leitfähigkeiten ermittelt, C und c sind bekannt. Man erhält hiernach

31) $$C' = C(1-\alpha)e^{c\beta B} + C\alpha e^{c(1-\beta)E + c\beta D}.$$

Die Grössen C, D, E sind durch Näherungsrechnungen abgeleitet. Ich führe zwei Beispiele mit stärkster Variabilität der Löslichkeit an.

Benzoësäure-Natriumchloridlösung, 25° C. $B = +330{,}22$, $D = -1032{,}4$, $E = -30{,}154$				o-Nitrobenzoësäure-Natriumchloridlösung, 35° C. $B = +124{,}96$, $D = -518{,}17$, $E = -2{,}0176$			
$10^3 \times c$	$10^4 \times C'$			$10^3 \times c$	$10^4\, C'$		
	beob.	ber.	Differenz in Proc.		beob.	ber.	Differenz in Proc.
0	9,9017	9,9017	—	0	11,469	11,469	—
0,03597	9,8444	9,8329	+0,12	0,03600	11,556	11,541	+0,13
0,04503	9,8089	9,8288	−0,20	0,04496	11,573	11,552	+0,18
0,05992	9,7881	9,7862	+0,02	0,06139	11,589	11,568	+0,18
0,08996	9,7127	9,7272	−0,15	0,08986	11,586	11,587	0
0,18035	9,5482	9,5479	0	0,17944	11,539	11,583	−0,38
0,36064	9,1517	9,1827	−0,31	0,44880	11,205	11,277	−0,63
0,63058	8,5919	8,6286	−0,37	0,89349	10,433	10,433	−0,01
0,89894	8,1020	8,1012	0	1,3360	9,686	9,602	+0,74
1,3487	7,3448	7,3117	+0,34	1,7782	8,958	8,960	−0,02
1,7958	6,6705	6,6718	−0,01				

Die Formel reicht also auch hier aus. Die Grössen B, D, E sind durch die beiden Elektrolyte bestimmt, B ist immer positiv, D bei Benzoësäure und o-Nitrobenzoësäure negativ, bei Salicylsäure positiv. E findet sich bei Benzoësäure stets negativ, bei Salicylsäure stets positiv, bei o-Nitrobenzoësäure wesentlich positiv, doch auch negativ.

Bei alledem glaube ich nicht, dass man den Formeln eine höhere Bedeutung, denn als Interpolationsformeln, wird beimessen können; es liegen ihnen zu viele unübersichtliche Annahmen zu Grunde. Chemische Umsetzungen sind zahlenrechnerisch auch nicht berücksichtigt, worin diese Theorie gegen die Noyes'sche im Nachtheile sich befindet.

In den vorstehend beschriebenen Versuchen hatten die Elektrolyte kein Ion gemeinsam. Bei früheren Versuchen des Herrn Noyes[1])

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 603 (1892).

waren solche gemeinsame Ionen vorhanden, so bei denjenigen über die Löslichkeit von Thalliumchlorür, TlCl, in wässerigen Lösungen der Halogensalze KCl, NaCl, NH_4Cl. Immer trat mit steigender Concentration dieser Salze Erniedrigung der Löslichkeit von TlCl ein, und diese war für alle diese Salze die gleiche, kaum machten sich zwischen ihnen auch nur geringe Unterschiede geltend. So fand sich

Concentration des beeinflussenden Elektrolyts KCl, NaCl, NH_4Cl	Löslichkeit von Thalliumchlorür TCl
0	0,016 12
0,025	0,008 72
0,050	0,005 92
0,1	0,003 97
0,2	0,002 69
0,8	0,001 70

Nur sehr wenig davon verschieden war die Löslichkeit in HCl-Lösungen, nämlich für die Concentrationen bis 0,2

0,008 69, 0,0585, 0,003 84, 0,002 54.

Ebenso gleiche Wirkung auf die Löslichkeit von TlCl übten die Salze

$MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, $CuCl_2$.

Es war

Concentration von XCl_2 . . .	0	0,025	0,05	0,1	0,2
Löslichkeit von TlCl	0,016 12	0,009 01	0,006 20	0,004 17	0,002 83

Abweichende Zahlen giebt $CdCl_2$, nämlich für die gleichen

Concentrationen	0,016 12	0,010 40	0,007 80	0,005 78	0,004 27

also erheblich höhere und weniger variirende.

Die Versuche über die Löslichkeit von Bleichlorid, $PbCl_2$, bei Gegenwart der gleichen Elektrolyte, führten zu ganz ähnlichen Ergebnissen.

Das alles entspricht einigermaassen der Nernst'schen Theorie (die Löslichkeit von $PbCl_2$ wird jedoch durch $HgCl_2$ und $Pb(NO_3)_2$ vergrössert, statt verkleinert zu werden), wie auch in denjenigen Fällen, die schon Bd. 3, 1, S. 118 ff. mitgetheilt sind.

Dort (l. c., S. 124 f.) sind auch die Formeln aufgeführt, auf Grund deren Herr Noyes damals die Dissociation von Elektrolyten aus ihrer Beeinflussung der Löslichkeit anderer Elektrolyte berechnen zu können gemeint hat. Diese Formeln können durch seine spätere allgemeine Theorie nicht berührt werden, da die Elektrolyte so gewählt sind, dass Umsetzungen zwischen ihnen nicht stattfinden, sie also unverändert

neben einander bestehen. Die mit ihnen berechneten Dissociationen stimmen aber in keiner Weise mit den aus den Leitfähigkeiten auf Grund des Arrhenius'schen Gesetzes berechneten. Es genügt völlig, wenn ich ein einziges Beispiel anführe, die Dissociation von KCl.

Concentration von KCl	Dissociation aus		Dissociationscoëfficient aus	
	Löslichkeit von TlCl	Leitfähigkeit	Löslichkeit von TlCl	Leitfähigkeit
0,016	0,938	0,933	4,4	4,8
0,03	0,887	0,910	4,7	3,6
0,05	0,843	0,891	4,4	2,8
0,1	0,748	0,861	4,5	1,9
0,2	0,652	0,828	4,1	1,3

Die letzten beiden Spalten enthalten die Werthe von K, aus der Ostwald'schen Gleichung mit Hülfe der Dissociation berechnet. Da die Zahlen der vorletzten Spalte wohl als einander fast gleich angesehen werden dürfen, während die der letzten Spalte stark fallen, schliesst Herr Noyes, dass die Methode der Löslichkeitsbeeinflussung zu richtigen Werthen für die Dissociation führe, die der Leitfähigkeiten nicht. Aber die ganz entgegengesetzte Ansicht des Herrn Arrhenius ist schon erwähnt.

Wie Probleme dieser und ähnlicher Art auf Grund der Planck'schen Dissociationslehre vollständig zu behandeln sind, habe ich in Bd. 3, 1, S. 127 ff. an einem wichtigen Beispiele dargethan. Die Gleichungen auszuführen, hat gegenwärtig noch keinen Werth, weil die in ihnen vertretenen Grössen in keinem Falle bekannt sind.

Kehren wir zu der Betrachtung der Leitfähigkeiten zurück. Es sei ein ein- und einwerthiges Elektrolyt A_1B_1 gegeben, welches mit einer Reihe von Elektrolyten A_1B_2, A_1B_3, A_1B_4 u. s. f. das eine Ion A_1, mit einer anderen solchen Reihe A_2B_1, A_3B_1, A_4B_1 u. s. f. das zweite Ion gemeinsam hat. Die für sie entscheidenden Grössen bezeichnen wir durch Anhängen der betreffenden Buchstaben als Indices. Demnach sind die Concentrationen der Elektrolytreste und der jeweiligen Ionen

$$c_{A_1B_1},\ c^{(1)}_{A_1},\ c^{(1)}_{B_1};\quad c_{A_1B_2},\ c^{(2)}_{A_1},\ c_{B_2};\quad c_{A_1B_3},\ c^{(3)}_{A_1},\ c_{B_3};\quad \ldots;\quad c_{A_1B_k},\ c^{(k)}_{A_1},\ c_{B_k}$$

$$c_{A_2B_1},\ c_{A_2},\ c^{(2)}_{B_1};\quad c_{A_3B_1},\ c_{A_3},\ c^{(3)}_{B_1};\quad c_{A_4B_1},\ c_{A_4},\ c^{(4)}_{B_1};\quad \ldots;\quad c_{A_kB_1},\ c_{A_k},\ c^{(k)}_{B_1}$$

Die Gleichgewichtsbedingung lautet

$$32)\ (R\log c_{A_1B_1} - \varphi_{A_1B_1})\delta N_{A_1B_1}$$
$$+[\overline{R}\log(c_{A_1}^{(1)}+c_{A_1}^{(2)}+c_{A_1}^{(3)}+\cdots+c_{A_1}^{(k)})-\varphi_{A_1}]\delta(N_{A_1}^{(1)}+N_{A_1}^{(2)}+N_{A_1}^{(3)}+\cdots+N_{A_1}^{(k)})$$
$$+[\overline{R}\log(c_{B_1}^{(1)}+c_{B_1}^{(2)}+c_{B_1}^{(3)}+\cdots+c_{B_1}^{(k)})-\varphi_{B_1}]\delta(N_{B_1}^{(1)}+N_{B_1}^{(2)}+N_{B_1}^{(3)}+\cdots+N_{B_1}^{(k)})$$
$$+\sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{A_1B_i}-\varphi_{A_1B_i})\delta N_{A_1B_i}+\sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{B_i}-\varphi_{B_i})\delta N_{B_i}$$
$$+\sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{A_iB_1}-\varphi_{A_iB_1})\delta N_{A_iB_1}+\sum_{i=1}^{i=k}(\overline{R}\log c_{A_i}-\varphi_{A_i})\delta N_{A_i}=0.$$

Hierin nun ist allgemein

$$33)\qquad \delta N_{A_1}^{(i)} = -\delta N_{A_1B_i},\quad \delta N_{B_1}^{(i)} = -\delta N_{A_iB_1},$$

und da für jedes Elektrolyt die N beliebig angesetzt werden können, folgt zunächst aus den gemeinschaftlichen Ionen in der üblichen Form, weil $\delta N_{A_1}^{(1)} = \delta N_{B_1}^{(1)} = -\delta N_{A_1B_1}$ ist

$$34_1)\qquad \frac{(c_{A_1}^{(1)}+c_{A_1}^{(2)}+c_{A_1}^{(3)}+\cdots+c_{A_1}^{(k)})(c_{B_1}^{(1)}+c_{B_1}^{(2)}+c_{B_1}^{(3)}+\cdots+c_{B_1}^{(k)})}{c_{A_1B_1}} = K_{A_1B_1}$$

oder

$$34_2)\qquad \frac{\sum_{i=1}^{i=k}c_{A_1}^{(i)}\times\sum_{i=1}^{i=k}c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_1B_1}} = K_{A_1B_1}.$$

Weiter müssen noch die Beziehungen bestehen:

$$35)\qquad \frac{c_{B_2}\times\sum_{i=1}^{i=k}c_{A_1}^{(i)}}{c_{A_1B_2}} = K_{A_1B_2},\quad \frac{c_{B_3}\times\sum_{i=1}^{i=k}c_{A_1}^{(i)}}{c_{A_1B_3}} = K_{A_1B_3},\quad \ldots,$$
$$\frac{c_{B_k}\times\sum_{i=1}^{i=k}c_{A_1}^{(i)}}{c_{A_1B_k}} = K_{A_1B_k};$$

$$36)\qquad \frac{c_{A_2}\times\sum_{i=1}^{i=k}c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_2B_1}} = K_{A_2B_1},\quad \frac{c_{A_3}\times\sum_{i=1}^{i=k}c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_3B_1}} = K_{A_3B_1},\quad \ldots,$$
$$\frac{c_{A_k}\times\sum_{i=1}^{i=k}c_{B_1}^{(i)}}{c_{A_kB_1}} = K_{A_kB_1}.$$

Wenn man aus diesen Systemen von Gleichungen je zwei unter einander stehende multiplicirt und die Gleichung unter $34_2)$ anwendet, folgt allgemein

$$37_1)\qquad \frac{c_{A_i}c_{B_{i'}}}{c_{A_1B_{i'}}c_{A_iB_1}}\,c_{A_1B_1} = \frac{K_{A_1B_{i'}}K_{A_iB_1}}{K_{A_1B_1}},\quad i,\ i' = 2,\ 3,\ \ldots,\ k.$$

Wir führen jetzt die Dissociationsgrade und die ursprünglichen Molekelnzahlen der Elektrolyte ein, dann ist allgemein

$$38)\quad \begin{cases} c^{(0)}_{A_1} = \dfrac{(N_{A_1B_i})}{N}\,\alpha_{A_1B_i}, & c^{(0)}_{B_1} = \dfrac{(N_{A_iB_1})}{N}\,\alpha_{A_iB_1}; \\ c_{A_i} = \dfrac{(N_{A_iB_1})}{N}\,\alpha_{A_iB_1}, & c_{B_i} = \dfrac{(N_{A_1B_i})}{N}\,\alpha_{A_1B_i} \end{cases}$$

$$39)\quad c_{A_1B_i} = \frac{(N_{A_1B_i})}{N}(1-\alpha_{A_1B_i}), \quad c_{A_iB_1} = \frac{(N_{A_iB_1})}{N}(1-\alpha_{A_iB_1}).$$

N bedeutet die Summe aller Molekeln der Lösung. Hiernach folgt aus 34) und 37)

$$34_2)\quad \begin{aligned} &K_{A_1B_1}N(1-\alpha_{A_1B_1}) \\ &= [(N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1} + (N_{A_1B_2})\alpha_{A_1B_2} + \cdots + (N_{A_1B_k})\alpha_{A_1B_k}] \\ &\times [(N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1} + (N_{A_2B_1})\alpha_{A_2B_1} + \cdots + (N_{A_kB_1})\alpha_{A_kB_1}] \end{aligned}$$

$$37_2)\quad \begin{aligned} &\frac{K_{A_1B_{i'}}K_{A_iB_1}}{K_{A_1B_1}}\,N\,\frac{(1-\alpha_{A_1B_{i'}})(1-\alpha_{A_iB_1})}{1-\alpha_{A_1B_1}} \\ &= \alpha_{A_1B_{i'}}\alpha_{A_iB_1}(N_{A_1B_1}), \quad i', i = 2, 3, \ldots, k \end{aligned}$$

Die erste dieser Beziehungen hat Herr Osaka [1]) angegeben. An Stelle der folgenden Beziehungen unter 37_2) hat er ganz andere nach Herrn Arrhenius, wonach sein soll

$$38')\quad (N_{A_{i'}B_1})\alpha_{A_{i'}B_1}(N_{A_1B_i})\alpha_{A_1B_i} = (N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1}(N_{A_{i'}B_i})\alpha_{A_{i'}B_i},$$
$$i', i = 1, 2, 3, \ldots, k.$$

$\alpha_{A_{i'}B_i}$ wäre die Dissociation und $\alpha_{A_{i'}B_i}(N_{A_{i'}B_i})$ die entsprechende Ionenconcentration eines Elektrolyts $A_{i'}B_i$. Ein solches Elektrolyt könnte in der Lösung vorhanden sein, wenn die Elektrolyte der beiden Reihen Umsetzungen mit einander eingehen.

Wir können die Gleichung 38') einfacher schreiben

$$38'_1)\quad c_{A_iB_k}c_{A_kB_i} = c_{A_iB_i}c_{A_kB_k},$$

oder

$$38'_2)\quad \frac{(N_{A_iB_k})(N_{A_kB_i})}{(N_{A_iB_i})(N_{A_kB_k})} = \frac{\alpha_{A_iB_i}\alpha_{A_kB_k}}{\alpha_{A_iB_k}\alpha_{A_kB_i}}.$$

Es handelte sich dann um vier Stoffe, die vier Paare bilden mit je einem gemeinsamen Ion und die zugleich sich zu zwei Paaren ordnen, in deren jedem die Componenten aus verschiedenen Ionen zusammengesetzt sind. Der Fall tritt ein, wenn wir zwei Elektrolyte mit verschiedenen Ionen in Mischung bringen und nur die ungleichnamigen Ionen mit einander Verbindungen eingehen, nicht die gleichnamig geladenen. Wir kommen später auf diesen Fall zurück (S. 780).

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 36, 539 (1901).

Man erhält aber unter Anwendung von 38′) auf 34_3)

$$39') \quad K_{A_1B_1} N(1-\alpha_{A_1B_1}) = (N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1}\{(N_{A_1B_1})\alpha_{A_1B_1} + (N_{A_1B_2})\alpha_{A_1B_2} + \cdots + (N_{A_1B_k})\alpha_{A_1B_k} + (N_{A_2B_1})\alpha_{A_2B_1} + (N_{A_2B_2})\alpha_{A_2B_2} + \cdots + (N_{A_2B_k})\alpha_{A_2B_k} + \cdots\cdots\cdots\cdots + (N_{A_kB_1})\alpha_{A_kB_1} + (N_{A_kB_2})\alpha_{A_kB_2} + \cdots + (N_{A_kB_k})\alpha_{A_kB_k}\}$$

In dieser Form ist die Gleichung zuerst von Herrn Arrhenius[1]) aufgestellt. Die Gleichungen unter 38′) treffen aber nach diesem Forscher[2]) zu, wenn die Elektrolyte in der ungesonderten Lösung Paare isohydrischer Lösungen bilden, also die Bedingungen in Bd. 3, 1, S. 114 f. erfüllt sind. Die Grösse in der { } dividirt durch N giebt übrigens die Concentration aller in der Lösung überhaupt vorhandenen Anionen oder Kationen. Ist diese Concentration c, so geht die Gleichung 39′) auch über in

$$40) \quad \frac{c\,c_{A_1}}{c_{A_1B_1}} = \frac{c\,c_{B_1}}{c_{A_1B_1}} = K.$$

Dass diese Arrhenius'schen Beziehungen nur in besonderen Fällen bestehen, ist selbstverständlich: alle Elektrolyte müssen isohydrisch gemischt sein.

Man hat nun weiter allgemein

$$41) \quad \frac{c\,c_{A_{i'}}}{c_{A_{i'}B_i}} = \frac{c\,c_{B_i}}{c_{A_{i'}B_i}} = K, \quad i', i = 1, 2, 3, \ldots$$

Von diesen Beziehungen hat Herr Barmwater[3]) Gebrauch gemacht, um sie auf die Berechnung von Leitfähigkeiten anzuwenden. Er schreibt

$$42) \quad \begin{cases} 1-\alpha_1 = L_1\alpha_1(\eta_1\alpha_1 + \eta_2\alpha_2 + \eta_3\alpha_3 + \cdots + \eta_n\alpha_n), \\ 1-\alpha_2 = L_2\alpha_2(\eta_1\alpha_1 + \eta_2\alpha_2 + \eta_3\alpha_3 + \cdots + \eta_n\alpha_n), \\ \quad\vdots \\ 1-\alpha_n = L_n\alpha_n(\eta_1\alpha_1 + \eta_2\alpha_2 + \eta_3\alpha_3 + \cdots + \eta_n\alpha_n). \end{cases}$$

Die L sind die reciproken Werthe der K, die η haben die uns bekannte Bedeutung der Aequivalentzahlen. Für die L nimmt der Genannte die Werthe, welche diesen Grössen in den einzelnen reinen Lösungen zukommen, indem er sie aus dem Ostwald'schen Verdünnungsgesetze mit den Leitfähigkeiten dieser Lösungen berechnet. Die Gleichungen 42) gestatten dann die α für die Mischung der Lösungen abzuleiten. Ist dieses geschehen — wegen des besonderen Rechenverfahrens wird auf die Abhandlung verwiesen —, so giebt die

---

[1]) Unter anderem Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 208 (1899). — [2]) Ibid. 2, 294 (1888). — [3]) Ibid. 45, 555 (1903).

Gleichung unter 50), S. 587 dieses Bandes, die Leitfähigkeit. Freilich findet die letztere Gleichung nur angenähert Anwendung, indem sie geschrieben wird

$$43)\quad K = \eta_1 \alpha_1 \lambda_{1\infty} + \eta_2 \alpha_2 \lambda_{2\infty} + \cdots + \eta_n \alpha_n \lambda_{n\infty} = K_1 + K_2 + \cdots + K_n$$

und für die λ_∞ Werthe eingesetzt werden, die diesen Grössen in den gesonderten Lösungen zukommen. Hieraus schon ergiebt sich, dass das ganze Verfahren nur für isohydrische Gemische Sinn haben kann und nur für starke Verdünnungen. Bei den gewählten Beispielen trifft dieses fast zu. Trotzdem sind in einzelnen Fällen die Abweichungen der berechneten Leitfähigkeiten von den unmittelbar beobachteten nicht unerheblich und zuweilen auch systematisch. Ich darf mich auf zwei Beispiele (s. nebenstehende Tabelle) beschränken.

Aus einer früheren Theorie hat der gleiche Gelehrte [1]) an Stelle der Gleichungen unter 42) andere Gleichungen abgeleitet, die allgemein die Form haben

$$44)\quad 1 - \alpha_i = F_i \sqrt[3]{\eta_1 + \eta_2 + \eta_3 + \cdots + \eta_n}; \quad i = 1, 2, 3, \ldots, n,$$

woselbst F_i eine Function von Druck und Temperatur ist. Die Gleichung 43) wird beibehalten. Seine eigenen Prüfungen haben eigentlich kein günstiges Ergebniss für seine Berechnungen gehabt; die Abweichungen gegen die durch Beobachtung der Leitfähigkeiten erhaltenen Werthe waren vielfach recht bedeutend, und in den meisten Fällen zeigten sie einen systematischen Gang. Gleiche Folgerung ist aus den entsprechenden Prüfungen durch Herrn Sabat [2]) zu entnehmen. Es darf darum auf die Abhandlungen verwiesen werden. Auch sind Formeln nach Art der unter 44) gegebenen physikalisch kaum recht zu deuten.

Einen anderen Weg, Einsicht in das Verhalten gemischter Lösungen zu gewinnen, bietet die Bestimmung der Hittorf'schen Ueberführungszahlen in solchen Lösungen. Hittorf [3]) selbst hatte bereits nachgewiesen, dass auch in gemischten Elektrolyten für die Leitfähigkeit nur die Ionen maassgebend sind, nicht die unzersetzten Theile der Elektrolyte. Davon ist schon bei der Aufstellung der Leitungsformeln. S. 576 ff., Gebrauch gemacht. Spätere Untersuchungen rühren von Herrn Schrader [4]) her. Ich theile hier zunächst die Ergebnisse mit, die Herr Hopfgartner [5]) ermittelt hat.

Es seien zwei binäre Elektrolyte gegeben mit verschiedenen Kationen oder Anionen, wir sprechen von Kationen. Wir nehmen von jedem gesondert eine Lösung und bezeichnen die Molekelnzahlen der

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 424 (1899). — [2]) Ebenda 41, 224 (1902). — [3]) Ostwald's Klassiker der exacten Wissenschaften 21, 65 ff. — [4]) Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 498. — [5]) Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 115 (1898).

Essigsäure (1) und Glycolsäure (2)

$\lambda_{1\infty} = 350{,}2, \quad \lambda_{2\infty} = 350{,}8.$

$10^6\,\eta_1$	$10^6\,\eta_2$	$10^{-6}\,L_1$	$10^{-6}\,L_2$	α_1 aus 42)	α_2 aus 42)	$10^6 \times x_1 = \eta_1\alpha_1\lambda_{1\infty}$	$10^6 \times x_2 = \eta_2\alpha_2\lambda_{2\infty}$	$10^6 \times x = (x_1 + x_2)\,10^6$		
								beob.	ber.	Differenz in Proc.
5,115	2,604	56,37	6,997	0,027 58	0,018 60	49,41	169,95	219,4	220,0	— 0,27
10,367	2,604	56,37	6,997	0,024 76	0,169 80	89,88	155,13	245,0	245,0	0
26,367	2,604	56,37	6,997	0,019 71	0,139 37	181,96	127,34	309,3	308,5	+ 0,26
51,963	2,604	56,37	6,997	0,015 70	0,113 86	285,68	104,03	389,7	390,8	— 0,28
5,392	5,007	56,37	6,783	0,020 44	0,147 79	38,60	259,60	298,2	298,2	— 0,03
10,367	5,007	56,37	6,783	0,019 27	0,140 38	69,97	246,59	316,6	316,6	+ 0,03
26,367	5,007	56,37	6,783	0,016 58	0,122 87	153,07	215,83	368,9	369,9	— 0,27
51,963	5,007	56,37	6,783	0,013 96	0,105 29	254,09	184,95	439,0	438,8	+ 0,05
5,392	12,738	56,37	6,029	0,012 97	0,100 50	24,49	449,11	473,6	474,8	— 0,25
10,367	12,738	56,37	6,029	0,012 66	0,098 32	45,96	439,33	485,3	485,0	+ 0,06
26,105	12,738	56,37	6,029	0,011 81	0,092 28	108,00	412,36	500,4	518,8	+ 0,3
51,963	12,738	56,37	6,029	0,010 73	0,084 42	195,20	377,25	572,5	574,5	— 0,35
5,392	25,107	56,37	6,514	0,009 18	0,074 26	17,34	653,44	671,3	671,2	+ 0,02
10,367	25,107	56,37	6,514	0,009 07	0,073 42	32,94	646,62	679,6	678,5	+ 0,16
26,367	25,107	56,37	6,514	0,008 74	0,070 92	80,74	624,63	705,4	705,7	— 0,04

Propionsäure (1) und Buttersäure (2).

$\lambda_{1\infty} = 343{,}7, \quad \lambda_{2\infty} = 337{,}8.$

6,333	16,916	72,718	61,717	0,022 66	0,026 59	49,31	151,93	201,2	202,1	— 0,44
6,333	50,128	72,718	61,847	0,014 43	0,016 92	31,40	286,49	317,9	319,2	— 0,4
16,108	6,650	70,717	63,201	0,024 22	0,027 02	134,08	60,69	194,8	194,6	+ 0,1
16,108	50,128	70,717	61,847	0,013 79	0,015 74	76,36	266,53	342,9	341,8	+ 0,3
31,749	6,650	69,597	63,201	0,019 00	0,020 88	207,30	46,90	254,2	252,6	+ 0,6
31,749	16,916	69,597	61,717	0,016 68	0,018 77	182,00	107,24	289,2	216,7	+ 0,87

Kationen in der Raumeinheit mit N', N'', die Beweglichkeiten dieser Kationen unter gleichen Umständen mit l', l'', die in der Zeiteinheit durch eine Querschnittseinheit von der Anode zur Kathode wandernden Mengen mit ν', ν'', so haben wir (S. 618)

$$45) \qquad \frac{N'}{N''} = \frac{\nu'}{\nu''}\frac{l''}{l'}.$$

Nun vermischen wir die beiden Lösungen zu einer Lösung mit den beiden Elektrolyten und benutzen die gleichen Bezeichnungen, in eckige Klammern gesetzt, so ist

$$46) \qquad \frac{[N']}{[N'']} = \frac{[\nu']}{[\nu'']}\frac{[l'']}{[l']}.$$

Haben sich die Dissociationsverhältnisse der beiden Elektrolyte durch die Vermischung nicht etwa in gleicher Weise geändert, was freilich bei nahestehenden Elektrolyten möglich wäre, so wird man aus der Differenz

$$47) \qquad \frac{[N']}{[N'']} - \frac{N'}{N''} = \frac{[\nu']}{[\nu'']}\frac{[l'']}{[l']} - \frac{\nu'}{\nu''}\frac{l''}{l'} = \left(\frac{[\nu']}{[\nu'']} - \frac{\nu'}{\nu''}\right)\frac{l''}{l'},$$

— letzteres nach dem zweiten Gesetze von Kohlrausch — entnehmen können, ob diese Verhältnisse die gleichen sind wie vor der Vermischung oder andere. Viel erfährt man also eigentlich nicht auf diesem Wege.

Die Elektrolytpaare, die der Genannte benutzte, waren Chlornatrium und Salzsäure, sowie Chlorbaryum und gleichfalls Salzsäure, in einigen Fällen auch Magnesiumsulfat und Kupfersulfat. Als Beweglichkeiten sind angenommen

Na	H	$\frac{1}{2}$Ba	$\frac{1}{2}$Mg	$\frac{1}{2}$Cu
41	290	30	26	24

somit

$$\frac{l''}{l'} = 7{,}073, \quad = 9{,}667, \quad = 0{,}923,$$

indem l' sich bezieht auf H, Mg, l'' auf Na, $\frac{1}{2}$Ba, $\frac{1}{2}$Cu. Die Grössen N' und N'' wurden nach der Rudolphi'schen Formel (S. 695) berechnet, wobei Rudolphi's Angaben für die Dissociationscoëfficienten benutzt sind. Als Ionen für $BaCl_2$ sind Ba und Cl angenommen. Die Ermittelung der ν geschah nach der Hittorf'schen Methode (S. 619). Die ursprünglichen Lösungen waren wässerige Normallösungen, mit ein Grammäquivalent im Liter. Diese Lösungen wurden in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Es ergab sich

Mischungsverhältniss	$\frac{[\nu']}{[\nu'']''}$	$\frac{[N']}{[N'']}$	$\frac{N'}{N''}$	Differenz
NaCl und HCl.				
1 Vol. NaCl + 9 Vol. HCl	0,0151	0,1069	0,1101	− 0,0042 = − 4 Proc.
1 „ NaCl + 4 „ HCl	0,0314	0,2222	0,2338	− 0,0116 = − 5 „
1 „ NaCl + 1 „ HCl	0,1024	0,7242	0,8330	− 0,1088 = − 15 „
4 „ NaCl + 1 „ HCl	0,5336	3,7742	3,0316	+ 0,7426 = + 20 „
9 „ NaCl + 1 „ HCl	0,9469	6,6974	6,5736	+ 0,1238 = + 2 „
1 „ $\frac{NaCl}{5}$ + 1 „ $\frac{HCl}{5}$	0,1313	0,9287	0,8968	+ 0,0319 = + 3 „
$\frac{1}{2}BaCl_2$ und HCl.				
1 Vol. $\frac{1}{2}BaCl_2$ + 4 Vol. HCl . .	0,0120	0,1160	0,0995	+ 0,0165 = + 15 Proc.
1 „ $\frac{1}{2}BaCl_2$ + 1 „ HCl . .	0,0487	0,4708	0,3434	+ 0,1274 = + 37 „
2 „ $\frac{1}{2}BaCl_2$ + 1 „ HCl . .	0,0934	0,9029	0,7120	+ 0,1909 = + 21 „
1 „ $\frac{1}{2}\frac{BaCl_2}{5}$ + 1 „ $\frac{HCl}{5}$ . .	0,0530	0,5123	0,3923	+ 0,1200 = + 24 „
$\frac{1}{2}MgSO_4$ und $\frac{1}{2}CuSO_4$.				
1 Vol. $\frac{1}{2}MgSO_4$ + 1 Vol. $\frac{1}{2}CuSO_4$	0,9857	0,9098	1,2112	− 0,3014 = − 33 Proc.
2 „ $\frac{1}{2}MgSO_4$ + 1 „ $\frac{1}{2}CuSO_4$	1,8712	1,7271	2,0901	− 0,3630 = − 21 „

Die Differenzen sind doch eigentlich recht bedeutend. Höchstens bei NaCl und HCl könnte man sie, da sie im Durchschnitt procentisch sich fast aufheben, als nicht entscheidend ansehen. Bei den anderen Elektrolyten aber sind sie systematisch und wie man sieht, sehr gross. Demnach wird man aus ihnen kaum entnehmen können, dass die Dissociationsverhältnisse der Elektrolyte durch die Vermischung keine Aenderung erfahren haben. Herr Hopfgartner freilich sieht die Sachlage etwas anders an. Und freilich sind die Beobachtungen schwierig und die Berechnungen zum Theil sehr unsicher. Er macht noch folgende Bemerkung:

Sind $[M']$, $[M'']$ die in der Mischung übergeführten Mengen der beiden Kationen, $[A']$, $[A'']$ die ohne jeden secundären Vorgang an der Kathode abgeschiedenen, so hat man

48) $$\frac{[M']}{[A']} = [\varepsilon'], \quad \frac{[M'']}{[A'']} = [\varepsilon''].$$

A' und A'' sind einzeln nicht bekannt, ebenso wenig sind $[\varepsilon']$, $[\varepsilon'']$, die Ueberführungszahlen, bekannt. Nimmt man aber an, dass letztere in der Mischung der Elektrolyte den gleichen Wert haben, wie jedem mit Bezug auf das Kation gleich concentrirten Elektrolyt für sich zukommt, setzt also

$$[\varepsilon'] = \varepsilon', \quad [\varepsilon''] = \varepsilon'',$$

so geben die obigen Gleichungen die Werthe für $[A']$ und $[A'']$, also auch $[A' + A'']$. Rechnet man diese Zahlen in Silberäquivalenten um,

so kann man sie mit der während des Stromganges im Silbervoltameter abgeschiedenen Silbermenge vergleichen, also prüfen, ob die obige Annahme über die Ueberführungszahlen gerechtfertigt ist. Wegen der umfänglichen Rechnungen verweise ich auf die Abhandlung, ebenso wegen der für die $\varepsilon', \varepsilon''$ angesetzten Werthe nach Herrn F. Kohlrausch. Das Ergebniss ist ein für die Annahme günstiges. Es erreichen die Unterschiede zwischen der berechneten Silbermenge und der ermittelten bei Mischungen mit NaCl und HCl, sowie bei $\frac{1}{2}BaCl_2$ und HCl höchstens 4,5 Proc. und ihre Zeichen wechseln auch genügend oft. Bei $\frac{1}{2}MgSO_4$ und $\frac{1}{2}CuSO_4$ steigen sie freilich bis 19 Proc., jedoch unter Zeichenwechsel. „Es ergiebt sich also, dass die Annahme der Unveränderlichkeit der Ueberführungszahlen in Gemischen bis zu mässigen Concentrationen der Lösungen begründet ist", sagt Herr Hopfgartner.

Aehnliche Versuche rühren von Herrn Hoffmeister[1]) her. Indem er jedoch auch die Leitfähigkeit bestimmte, konnte er nach einer Formel von Jahn[2]) die Molekelnzahlen für die einzelnen Kationen aus seinen Versuchen ermitteln. Diese Formel lautet in unseren bisherigen Bezeichnungen für eines der N

$$49) \qquad [N] = \frac{[\nu]\varkappa}{li},$$

woselbst noch $\varkappa$ die Leitfähigkeit der Mischung und i die Stärke des angewandten Stromes bedeutet. Bestimmt man hiernach die $[N]$ in der Mischung und berechnet andererseits die N für die einzelnen gesonderten Lösungen nach der als zutreffend angenommenen Rudolphi'schen Formel, so giebt eine Vergleichung der so erhaltenen Zahlen eine Uebersicht darüber, ob und wie sich die Dissociation der Elektrolyte durch die Vermischung geändert hat.

Herr Hoffmeister hat als Elektrolytpaare Silbernitrat und Salpetersäure genommen, sowie Natriumacetat und Essigsäure. Jahn[3]) vereinigt seine Ergebnisse in zwei Tabellen, die ich hier zusammenfasse:

$10^{-3}\varphi$	$[N_{Ag}]$	N_{Ag}	$[N_H]$	N_H	$[N_{Na}]$	N_{Na}
2	0,3315	0,3465	0,4044	0,4414	0,352	0,323
5	0,113	0,153	0,131	0,184	0,142	0,150
10	0,066	0,081	0,061	0,094	0,087	0,081
1,25	0,531	0,523	0,686	0,688	0,441	0,464
1,11	0,575	0,579	0,760	0,768	0,516	0,505

„Es geht aus diesen Zahlen hervor, dass sich der Dissociationszustand sowohl der Salpetersäure als des Silbernitrats nicht wesentlich ändert, solange sie in der gemischten Lösung im Ueberschuss vor-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 345 (1898). — [2]) Ibid., S. 354 (1898). — [3]) Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 283 (1905).

handen sind. Dagegen geht der Dissociationsgrad der beiden Elektrolyte zurück, sowie das zweite beigemengte Elektrolyt im Ueberschuss ist. Auch das steht mit der Theorie der isohydrischen Lösungen in vollkommenem Einklang." Und hinsichtlich des Natriumgehaltes bei Gegenwart von Essigsäure: „Der Dissociationszustand dieses Salzes hat sich also, wie die Theorie (so die Arrhenius'sche) voraussehen liess, durch die Beimengung von Essigsäure nicht wesentlich verändert." Auf die Unsicherheiten der Berechnung sowohl der $[N]$ wie der N hat Jahn ausdrücklich hingewiesen.

Zuletzt habe ich noch von der Gefrierpunktserniedrigung gemischter Stoffe zu sprechen. Die Theorie von van't Hoff ist in dieser Hinsicht unabhängig von der Zusammensetzung der Lösungen. Es kommt in ihrer Schlussformel unmittelbar nur die Concentration des Lösungsmittels vor, und erst mittelbar die der Elektrolyte und ihrer Ionen, und zwar als Gesammtconcentration. Es bestätigt sich die van't Hoff'sche Formel auch für gemischte Stoffe insofern, als es sich stets um eine Herabsetzung der Gefriertemperatur handelt. Quantitativ aber treten mitunter gegen sie erhebliche Abweichungen auf.

Herr Miolati untersuchte reine Mischungen von Naphtalin mit Phenanthren, Diphenylmethan, Anthracen. In den beiden ersten Fällen überwog die beobachtete Gefriertemperatur mit steigender Concentration der zugesetzten Substanz mehr und mehr die nach der van't Hoff'schen Formel berechnete, im letzteren Falle trat das Umgekehrte ein.

Die einfachste Annahme über Gefrierpunktserniedrigung von Substanzen in Mischung besteht darin, dass diese Erniedrigung nach Maassgabe der Zusammensetzung der Mischung aus den Erniedrigungen, welche die Substanzen in gesonderten Lösungen herbeiführen, zu berechnen sei. Von diesem einfachen Verhältniss weichen die thatsächlichen Verhältnisse jedoch nach allen Richtungen ab.

So geben wässerige Lösungen der Nichtelektrolyte, wie Rohrzucker und Methylalkohol, Glycerin und Aethylalkohol, Aceton und Aethylalkohol, Glycerin und Rohrzucker, in Mischung stets grössere Gefrierpunktserniedrigungen als nach jener additiven Berechnungsweise zu erwarten wäre. Ich theile folgende Bestimmungen nach Herrn Abegg[1]) mit. Setzt man zunächst die Gefrierpunktserniedrigung der gesonderten Stoffe

$$50) \qquad \Delta = A'N,$$

woselbst $10^3 N$ die Zahl Grammmolekeln im Liter bedeutet, so findet der Genannte aus seinen Versuchen, dass A', welches nach der van't Hoff'schen Gleichung constant sein sollte, stets mit N variirt und er giebt folgende Tabelle für die Grösse A':

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **15**, 209 (1894).

	$10^3N=0$	0,5	1	1,5	2	2,5	3	4	$5=10^3N$
Rohrzucker . .	1,87	2,26	2,71	—	—	—	—	—	—
Glycerin . . .	1,86	—	2,06	—	2,30	—	2,70	—	—
Citronensäure .	1,84	—	2,17	—	2,705	—	—	—	—
Weinsäure . . .	1,86	—	2,10	—	2,44	—	3,00	—	—
Aethylalkohol .	1,77	—	1,915	—	2,06	—	2,265	2,55	2,87
Methylalkohol .	1,86	—	1,935	—	2,01	—	2,12	2,26	2,40
Aceton	1,78	—	1,905	—	2,04	—	2,19	2,335	2,49
Essigsäure . .	1,82	—	1,875	—	1,915	—	1,99	2,04	2,09
Ameisensäure .	1,85	—	1,875	—	1,90	—	1,93	1,98	2,02
Chloralhydrat .	1,90	—	2,12	2,24	2,39	—	2,37	—	—
n-Propylalkohol	1,80	—	1,945	—	2,12	—	2,37	2,41	2,12
i-Propylalkohol	1,67	—	1,84	—	2,06	—	2,45	2,965	3,285
Propionsäure .	1,85	—	1,85	—	1,855	—	1,81	1,70	1,61
Allylalkohol .	1,77	—	1,895	—	2,06	—	2,245	2,41	2,46
Dextrose . . .	1,83	—	2,18	—	2,63	2,955	—	—	—
Lävulose . . .	1,83	—	2,185	—	2,595	2,885	—	—	—
Milchsäure . .	1,87	—	2,005	—	2,245	—	2,455	2,70	2,98
Methylformiat	1,80	1,87	1,985	2,08	—	—	—	—	—
Methylacetat .	1,83	1,91	2,005	2,08	—	—	—	—	—
Aethylformiat .	1,89	2,00	2,16	—	—	—	—	—	—

Zunächst sieht man aus dieser Tabelle, dass, abgesehen von Propionsäure, A' mit N stetig anwächst. Unter Annahme einer linearen Abhängigkeit von N setzt Herr Abegg darum

51) $$A' = A + BN,$$

also

52) $$\Delta = AN + BN^2,$$

woselbst A, B nunmehr Constanten sein würden und A für alle Lösungen mit gleichen Lösungsmitteln denselben Werth haben müsste, während B sich nach dem gelösten Stoffe zu richten hätte. Es seien nun zwei der oben genannten Stoffe durch Accente unterschieden, Δ', Δ'' mögen die mit den tabellirten Werthen von A' nach der Formel $\Delta = A'N$ zu erhaltenden beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen sein. Wäre diese Erniedrigung additive Eigenschaft, so hätte man bei gleichem Volumen für die Mischung

53_1) $$\Delta_{12} = \Delta' + \Delta'' = A'N' + A''N''.$$

Thatsächlich findet sich aber, wie bemerkt, durch Beobachtung stets Δ erheblich grösser. Nun macht Herr Abegg folgende Bemerkung. Gelten für die Einzellösungen und für ihr Gemisch Gleichungen von der Form 52), so hätte man

$$\Delta' = AN' + B'N'^2, \quad \Delta'' = AN'' + B''N''^2,$$
$$\Delta_{12} = A(N' + N'') + B_{12}(N' + N'')^2.$$

Wenn man aber die Gefrierpunktserniedrigung als **additive** Eigenschaft ansieht, wird

$$53_2) \qquad \Delta_{12} = A(N' + N'') + B'N'^2 + B''N''^2.$$

Der Unterschied gegen den wirklichen Betrag ergiebt sich also zu

$$\delta = N'^2(B_{12} - B') + N''^2(B_{12} - B'') + 2B_{12}N'N''.$$

Von der Constante B_{12} nimmt er an, dass sie sich additiv aus B' und B'' zusammensetzt, also

$$54) \qquad B_{12} = \frac{B'N' + B''N''}{N' + N''}.$$

Alsdann reducirt sich der obige Ausdruck auf

$$55) \qquad \delta = (B' + B'')N'N''.$$

Sind B', B'' positiv, wie das thatsächlich dem Obigen zufolge stattfindet, so wäre δ positiv, also die wirkliche Gefrierpunktserniedrigung in der That grösser als die additiv berechnete. Für wässerige einfache Lösungen wird angenommen

$$56) \qquad \Delta = 1{,}86\,(10^3 N) + \frac{0{,}2}{m}\,(10^3 N^2),$$

woselbst m das Moleculargewicht des gelösten Stoffes sein soll. B wäre hiernach allgemein

$$57) \qquad B = \frac{0{,}2}{m}.$$

Hiernach hätte man für die **wirkliche** Gefrierpunktserniedrigung einer Mischung

$$58) \qquad \Delta_{12} = 1860(N' + N'') + 10^3 \times 200\left(\frac{1}{m'} + \frac{1}{m''}\right)N'N'' + 10^3 \times 200\left(\frac{N'^2}{m'} + \frac{N''^2}{m''}\right).$$

Ich führe aus den Angaben des Herrn **Abegg** nur zwei Reihen an:

Rohrzucker (1) und Methylalkohol (2)					Aceton (1) und Aethylalkohol (2)				
N'	N''	Δ °C. beob.	berechnet additiv	berechnet Formel 58)	N'	N''	Δ °C. beob.	berechnet additiv	berechnet Formel 58)
0,205	0,629	1,74	1,62 + 0,12	1,68 + 0,06	0,944	1,042	4,13	3,80 + 0,33	4,06 + 0,07
0,205	1,259	3,11	2,88 + 0,23	3,02 + 0,09	0,944	2,085	6,92	6,12 + 0,80	6,77 + 0,15
0,205	1,888	4,56	4,21 + 0,35	4,43 + 0,13	0,944	3,127	10,45	8,94 + 1,51	10,11 + 0,34
0,205	2,517	6,08	5,63 + 0,45	5,95 + 0,13	0,944	4,170	14,69	12,59 + 2,10	14,29 + 0,40
0,411	0,629	2,32	2,09 + 0,23	2,24 + 0,08	1,888	1,042	6,55	5,84 + 0,71	6,41 + 0,14
0,411	1,259	3,81	3,35 + 0,46	3,67 + 0,14	1,888	2,085	9,92	8,16 + 1,76	9,57 + 0,35
0,411	1,888	5,38	4,68 + 0,70	5,19 + 0,19	1,888	3,127	13,85	10,98 + 2,87	13,53 + 0,32
0,616	0,629	3,00	2,65 + 0,35	2,88 + 0,12	2,832	1,042	9,36	8,15 + 1,21	9,11 + 0,25
0,616	1,259	4,61	3,91 + 0,70	2,39 + 0,22	2,832	2,085	13,12	10,47 + 2,65	12,81 + 0,31
0,822	0,629	3,75	3,29 + 0,46	3,61 + 0,14	3,776	1,042	12,34	10,71 + 1,63	12,22 + 0,12

Die Beispiele bestätigen die vorstehenden Behauptungen, zugleich sieht man aus den Reihen der kleiner gedruckten Zahlen, dass die Abweichungen mit wachsender Concentration jedes der Stoffe zunehmen. Endlich zeigt sich, dass auch die genauere Formel 58) noch zu niedrige Werthe gegen die Beobachtungen ergiebt. Der Genannte bemerkt noch, dass, wenn man unter N nicht die (Arrhenius'sche) Concentration der Molekeln in der Raumeinheit Lösung, sondern die (Raoult'sche) in der Masseneinheit Lösungsmittel versteht, die Berechnungen erheblich besser mit den Beobachtungen übereinstimmen. Es ergeben sich dann folgende Differenzen:

Rohrzucker und Methylalkohol.

Additiv berechnet . . .	0	— 0,02	0	+ 0,09	— 0,01
Nach 58) „ . . .	+ 0,02	— 0,02	— 0,01	+ 0,02	— 0,02
Additiv „ . . .	0	+ 0,09	+ 0,02	+ 0,07	+ 0,06
Nach 58) „ . . .	— 0,05	— 0,03	— 0,01	— 0,03	— 0,03

Aceton und Aethylalkohol.

Additiv berechnet . . .	+ 0,06	+ 0,27	+ 0,71	+ 1,04	+ 0,18
Nach 58) „ . . .	+ 0,06	+ 0,10	+ 0,26	+ 0,28	+ 0,10
Additiv „ . . .	+ 0,69	+ 0,27	+ 0,41	+ 1,05	+ 0,57
Nach 58) „ . . .	+ 0,25	+ 0,14	+ 0,17	+ 0,12	— 0,01

Für Rohrzucker und Methylalkohol besteht sogar die additive Beziehung mit hinreichender Annäherung, wie überhaupt in allen Fällen die Formeln zutreffender werden, wenn eben statt der Molecularconcentrationen in Volumeneinheit Lösung, die in Masseneinheit Lösungsmittel benutzt werden.

Der gleiche Herr [1]) hat auch für wässerige Mischungen aus Salzlösungen und Säurelösungen entsprechende Verhältnisse nachgewiesen. Er führt folgende Ergebnisse an:

$^1/_2$n KBr erniedrigt um . .	1,710° C.
1 n C_2H_6O „ „ . .	1,855° „
Summa . .	3,565° C.
beob. f. $^1/_2$n KBr + 1 n C_2H_6O	3,902° „
Differenz	+ 0,337° C.

$^1/_2$n KBr erniedrigt um . .	1,710° C.
1 n $C_2H_4O_2$ „ „ . .	1,756° „
Summa . .	3,466° C.
beob. f. $^1/_2$n KBr + 1 n $C_2H_4O_2$	3,619° „
Differenz	+ 0,153° C.

$^1/_2$n KBr erniedrigt um . .	1,710° C.
1 n NH_3 „ „ . .	1,369° „
Summa . .	3,079° C.
beob. f. $^1/_2$n KBr + 1 n NH_3 . . .	3,156° „
Differenz	+ 0,077° C.

$^1/_2$n $KC_2H_3O_2$ erniedrigt um	1,916° C.
1 n $C_2H_4O_2$ „ „	1,964° „
Summa . .	3,880° C.
beob. f. $^1/_2$n $KC_2H_3O_2$ + 1 n $C_2H_4O_2$	3,853° „
Differenz	— 0,027° C.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 248 (1893).

$\frac{1}{2}$ n $\frac{LiSO_4}{2}$ erniedrigt um . . . . . 1,136° C.
etwa 1 n $C_2H_4O_2$ erniedrigt um . . . . . 1,756° „
Summa . . . . 2,892° C.
beob. f. $\frac{1}{2}$ n $\frac{LiSO_4}{2}$ + 1 n $C_2H_4O_2$ . . . 3,169° „
Differenz + 0,277° C.

Unter den fünf Beispielen weicht also nur eines von den früheren Verhältnissen ab, indem in diesem Beispiel die additiv berechnete Gefrierpunktserniedrigung grösser ausfällt als die beobachtete.

Entsprechende, vorher angestellte Untersuchungen rühren von den Herren Le Blanc und Noyes[1]) her. Bei diesen aber findet sich die additiv berechnete Erniedrigung immer grösser als die unmittelbar beobachtete.

1 n KNO_3 erniedrigte um 2,570° C.	1 n $NaNO_3$ erniedrigte um 3,040° C.
$\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$ „ „ 1,500° „	$\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$ „ „ 1,500° „
Summa . . 4,070° C.	Summa . . 4,540° C.
beob. f.	beob. f.
1 n KNO_3 + $\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$ 3,105° „	1 n $NaNO_3$ + $\frac{1}{2}$ n $Pb(NO_3)_2$ 3,995° „
Differenz — 0,965° C.	Differenz — 0,545° C.

Aehnlich sind die Verhältnisse für KNO_3 und $\frac{1}{2}\,Sr(NO_3)_2$, sowie für $NaNO_3$ und $\frac{1}{2}\,Sr(NO_3)_2$. Die den obigen entsprechenden je fünf Zahlenangaben lauten:

2,570, 2,055, 4,625, 3,815 | — 0,810
3,040, 2,055, 5,095, 4,720 | — 0,375

In allen diesen letzteren Fällen muss mit der Mischung ein verhältnissmässiger Rückgang an Molekeln stattgefunden haben, indem entweder die Dissociationen sich nicht so entfalteten wie in den gesonderten Lösungen, oder indem Complexbildungen von Molekeln der beiden Elektrolyte stattfanden.

Man kennt aber auch Fälle, in denen nicht bloss ein relativer, sondern sogar ein absoluter solcher Rückgang erfolgt sein muss. Von den gleichen Herren rühren nämlich Untersuchungen über das Verhalten von wässerigen Lösungen aus HCl und $HgCl_2$ her, deren Ergebnisse im Folgenden zusammengestellt sind:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 385 (1890).

Elektrolyte	Δ	Elektrolyte	Δ	Elektrolyte	Δ
1 n HCl	3,965	$^1/_2$ n HCl	1,885	$^1/_4$ n HCl	0,999
1 n HCl + $^1/_8$ n $HgCl_2$	3,785	$^1/_2$ n HCl + $^1/_8$ n $HgCl_2$	1,730	$^1/_4$ n HCl + $^1/_{16}$ n $HgCl_2$	0,877
1 n HCl + $^2/_8$ n $HgCl_2$	3,560	$^1/_2$ n HCl + $^2/_8$ n $HgCl_2$	1,675	$^1/_4$ n HCl + $^2/_{16}$ n $HgCl_2$	0,886
1 n HCl + $^3/_8$ n $HgCl_2$	3,435	$^1/_2$ n HCl + $^3/_8$ n $HgCl_2$	1,710	$^1/_4$ n HCl + $^3/_{16}$ n $HgCl_2$	0,896
1 n HCl + $^4/_8$ n $HgCl_2$	3,350	$^1/_2$ n HCl + $^4/_8$ n $HgCl_2$	1,750	$^1/_4$ n HCl + $^4/_{16}$ n $HgCl_2$	0,945
1 n HCl + $^5/_8$ n $HgCl_2$	3,380	$^1/_2$ n HCl + $^5/_8$ n $HgCl_2$	1,795	$^1/_4$ n HCl + $^5/_{16}$ n $HgCl_2$	0,989
1 n HCl + $^6/_8$ n $HgCl_2$	3,395			$^1/_4$ n HCl + $^6/_{16}$ n $HgCl_2$	1,013
1 n HCl + $^8/_8$ n $HgCl_2$	3,425				
1 n HCl + $^9/_8$ n $HgCl_2$	3,425				

Man sieht, dass die Gefrierpunktserniedrigungen bei Gegenwart von $HgCl_2$ für 1 n und $^1/_2$ n HCl sämmtlich kleiner sind als selbst für die reine Lösung von 1 n HCl und von $^1/_2$ n HCl. Doch lässt der Gang der Zahlen mit steigender Zunahme an $HgCl_2$ allerdings entnehmen, dass, wenn auch die Erniedrigung mit wachsendem Gehalt an $HgCl_2$ zunächst abnimmt, sie später wieder anwächst und schliesslich doch noch den Betrag für die reine Salzsäurelösung erreicht und diesen Betrag überschreitet. Bei $^1/_4$ n HCl ist dieses vollständig ausgesprochen. Jedenfalls ist hier sicher mit Complexbildungen zu rechnen und die genannten Herren nehmen an, dass wahrscheinlich HCl und $HgCl_2$ zum Theil eine Verbindung $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!HgCl_4$ geben und auch eine solche von $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\!>\!Hg_2Cl_6$. Wegen der dafür beigebrachten Gründe ist auf die Abhandlung zu verweisen. Wie diese Verbindungen auch sein mögen, so dürfen sie sich jedenfalls nicht dissociiren, sonst würde der Einfluss der Complexbildung ja wieder aufgehoben werden.

Wie HCl verhält sich auch NaCl im Beisein von $HgCl_2$. Vom Werth 3,570 für eine reine Lösung von 1 n NaCl sinkt die Erniedrigung auf 2,930 bei Zusatz von $^4/_8$ $HgCl_2$, um dann allmählich zu steigen, aber selbst bei Zusatz von $^8/_8$ $HgCl_2$ kaum den Betrag 3,04 zu erreichen. Gleiches gilt für KCl, und zwar in noch verstärktem Maasse. Wie $HgCl_2$ soll übrigens auch $CuCl_2$ auf HCl wirken.

Einen anderen Gang zeigen Lösungen von Cyanverbindungen. So steigt bei Zusatz von Cyansilber die Gefrierpunktserniedrigung von Cyankalium erst, um dann zu sinken, wie folgende Zahlen erweisen:

$^1/_2$ n KCN + 0 n AgCN,	+ $^1/_{12}$ n AgCN,	+ $^2/_{12}$ n AgCN,	+ $^3/_{12}$ n AgCN,
Δ = 1,745	1,925	2,065	2,125

+ $^4/_{12}$ n AgCN,	+ $^5/_{12}$ n AgCN,	+ $^6/_{12}$ n AgCN.
2,120	2,070	1,990

Nimmt man dagegen $^1/_4$ n KCN, so geben auf einander folgende Zusätze von je $^1/_{24}$ n AgCN zuerst fallende Erniedrigungen und später steigende. Gleiches findet statt, wenn man $^1/_1$ n KCN benutzt und

Zusätze von je $^1/_{12}$ AgCN macht. Ebenso, wenn zu $^1/_1$ n KJ zugesetzt wird, $^1/_5$ n J_2, $^2/_5$ n J_2, $^3/_5$ n J_2 u. ff.

In anderen Fällen soll die Gefrierpunktserniedrigung von Gemischen sich allerdings additiv verhalten. Herr Kistiakowsky [1]) macht einige dafür sprechende Angaben über wässerige Lösungen von 2 KCl mit $BaCl_2$ und mit $MgCl_2$. Die aus den Gefrierpunktserniedrigungen der reinen Lösungen, jedoch nach Maassgabe der Molekelnzahlen in der Masseneinheit Lösungsmittel, berechneten Erniedrigungen der Mischungen stimmen mit den beobachteten fast völlig überein. Ist jedoch $CdCl_2$ das zweite Elektrolyt, so geben die berechneten Zahlen wieder zu hohe Werthe. Obgleich schon aus den mitgetheilten Versuchsergebnissen erhellt, dass sich über die Gefrierpunktserniedrigungen von zusammengesetzten Lösungen nichts voraussagen lässt, indem fast alle Möglichkeiten auch thatsächlich vertreten sind, will ich doch einiges weitere Material zur Sicherung und Klärung beibringen, zumal es sich dabei auch um Widersprüche handelt.

Nach Herrn Osaka [2]) wirken Mannit (0,01 n) und Phenol (0,02 n) auf die Gefrierpunktserniedrigung von Kaliumsulfat in Wasser kaum ein. Ebenso ist Harnstoff (0,035 n) auf die entsprechende Erniedrigung von Natriumchlorid fast einflusslos.

Herr M. Wildermann [3]) behauptet allgemein „Nonelectrolyts do not affect the depression of electrolyts", was mit Angaben anderer Forscher (S. 772 ff.) gar nicht zu vereinigen, und nur aus sehr wenigen Beobachtungen erschlossen ist. Es ist nur ein Nichtelektrolyt benutzt, Glycerin, und es kamen nur zwei Elektrolyte in Frage, Dichloressigsäure und o-Nitrobenzoësäure. Für diese freilich stimmt wenigstens bei einer Concentration von 0,05 bzw. 0,015 Molekeln Säure im Liter und bei Zusatz von 10 bis an 100 ccm Glycerin zum Liter Säurelösung die additiv berechnete Gefrierpunktserniedrigung mit der beobachteten überein, was die folgende Tabelle lehrt:

$10^3\,\eta$ Dichloressigsäure	ccm Glycerin im Liter	Δ °C. beobachtet	Δ °C. additiv berechnet	$10^3\,\eta$ o-Nitrobenzoësäure	ccm Glycerin im Liter	Δ °C. beobachtet	Δ °C. additiv berechnet
0,0506	10	0,174	0,174	0,015 97	20	0,074	0,073
0,0486	59,6	0,237	0,237	0,015 59	49,52	0,114	0,113
0,0467	107,22	0,299	0,297	0,015 22	78,33	0,153	0,152

An Gemischen von Elektrolyten hat der Genannte Salpetersäure und o-Nitrobenzoësäure in Wasser untersucht. Er findet

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 97 (1890). — [2]) Ibid. 41, 506 (1902). — [3]) Ibid. 46, 52 (1903).

$10^3\,\eta$		Δ		
Salpetersäure	o-Nitrobenzoësäure	beobachtet	additiv berechnet	
			uncorrigirt	corrigirt
0,026 02	0,005 05	0,1080	0,1117	0,1072
0,020 84	0,010 35	0,1015	0,1073	0,1007
0,016 69	0,014 59	0,0973	0,1039	0,0966
0,014 03	0,017 31	0,0949	0,1010	0,0938

Die additiv berechneten Gefrierpunktserniedrigungen sind also immer grösser als die beobachteten. Herr M. Wildermann corrigirt noch die berechneten Zahlen für Aenderung der Dissociation durch die Vermischung. Sind Δ', Δ'' die Gefrierpunktserniedrigungen der reinen Lösungen und α', α'' ihre Dissociationsgrade, haben ferner die Grössen $[\Delta']$, $[\Delta'']$; $[\alpha']$, $[\alpha'']$ die entsprechenden Bedeutungen in der Mischung beider Lösungen, so ergiebt sich

$$[\Delta'] = \Delta' \frac{1+[\alpha']}{1+\alpha'}, \quad [\Delta''] = \Delta'' \frac{1+[\alpha'']}{1+\alpha''}.$$

Wegen der Art, wie die α bestimmt werden, verweise ich auf die Abhandlung. Das Verfahren ist im Princip das gleiche, wie das S. 754 geschilderte. Die letzte Spalte enthält die Summe der so corrigirten Werthe. Und man sieht, dass diese allerdings nicht sehr erheblich von den beobachteten Werthen abweichen.

So mag es denn sein, dass die Gefrierpunktserniedrigung unter Umständen von vornherein als additive Eigenschaft auftritt und in anderen Fällen als solche wieder erscheint, wenn man die Dissociationsänderungen infolge Vermischung der Lösungen berücksichtigt. Zweifellos aber liegen die Verhältnisse in der Regel viel verwickelter, indem noch Complexbildungen zwischen den gemischten Elektrolyten hinzukommen. Und von Uebel ist dabei, dass, wie schon hervorgehoben, man vielfach annehmen muss, dass die entstandenen Complexe wesentlich nicht dissociirbar sind, während doch z. B. Doppelsalze, wie aus vielen Untersuchungen bekannt, sich selbst als solche sehr wohl dissociiren können und dissociiren [1]), wie $K_4Fe(CN)_6$ in K_3 und $K_{4-a}Fe(CN)_6$, woselbst a die Zahlen 1 bis 4 betragen kann, oder $Ag_3Cr(C_2O_4)_3$ in Ag_3 und $Cr(C_2O_4)_3$ u. s. f. Aber wenn wir schon bei den einfachen Lösungen so oft im Zweifel sind, wie die an sich so einfache Theorie angewendet werden soll, darf es nicht Wunder nehmen, dass bei den zusammengesetzten Lösungen die Unsicherheit noch grösser ist und

[1]) Kistiakowsky, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 97 (1890), woselbst auch Literatur.

dass so elegante Entwickelungen, wie die von den Herren van't Hoff, Arrhenius und Nernst, in so vielen Fällen kaum als erste Annäherung sich erweisen.

100. Leitfähigkeit und Affinität.

Ueber chemische Affinität habe ich schon an mehreren Stellen dieses Werkes gesprochen. Hier ist sie in Verbindung mit der Leitfähigkeit zu behandeln. Was wir auf diesem Gebiete wissen, verdanken wir wesentlich Herrn Ostwald, Arrhenius und van't Hoff.

In Bd. 3, 1, S. 141 ist die Theorie der Stärke einer Substanz gegenüber einer anderen nach Herrn Arrhenius behandelt. Es seien zwei Säuren (121) und (123) gegeben und eine Base (122), die sie zugleich angreifen. Die Concentrationen für diese drei Stoffe und ihre Dissociationsproducte bezeichne ich mit c_{121}, c_{11}, c_{21}; c_{123}, c_{13}, c_{23}; c_{122}, c_{12}, c_{22}. Es entstehen nun vier binäre Verbindungen, da jede Säure mit der Base deren zwei ergiebt, etwa ein Salz und Wasser. Die Concentrationen dieser vier Verbindungen seien $(c_{11})_1$, $(c_{22})_1$; $(c_{11})_3$, $(c_{22})_3$. Die Gleichung 263) an der angeführten Stelle ergiebt dann in der jetzigen Bezeichnung

$$1) \qquad \frac{(c_{11})_3 (c_{22})_3}{(c_{11})_1 (c_{22})_1} = \frac{(K_1)_1 (K_2)_1}{(K_1)_3 (K_2)_3},$$

woselbst die (K) die Dissociationscoëfficienten der vier gebildeten Stoffe in der Lösung bedeuten. Besitzen die aus jeder Säure und einem Theil der Base entstehenden beiden Producte gleich viele Molekeln, so hat man

$$2) \qquad (c_{11})_3 = (c_{22})_3, \quad (c_{11})_1 = (c_{22})_1$$

und demzufolge

$$3) \qquad \frac{(c_{11})_3}{(c_{11})_1} = \sqrt{\frac{(K_1)_1 (K_2)_1}{(K_1)_3 (K_2)_3}}.$$

Nun bestehe der Vorgang zwischen den Säuren und der Base in einfacher Salzbildung. In diesem Falle sind zwei der Verbindungsproducte Wasser. Auf diese letzteren Producte beziehen wir die (K_2) und erhalten

$$4) \qquad (c_{11})_3 = (c_{11})_1 \sqrt{\frac{(K_1)_1}{(K_1)_3}} \quad \text{oder} \quad (c_{11})_1 \sqrt{(K_1)_1} = (c_{11})_3 \sqrt{(K_1)_3},$$

woselbst die (K_1) die beiden Salze betreffen. Aus den an gleicher Stelle angegebenen Formeln unter 261) folgt ferner

$$5) \qquad \frac{c_{21}}{c_{12}} = \frac{c_{121}}{(c_{11})_1} \frac{K_1}{(K_1)_1}, \quad \frac{c_{23}}{c_{12}} = \frac{c_{123}}{(c_{11})_3} \frac{K_3}{(K_1)_3},$$

somit

$$6) \qquad \frac{c_{21}}{c_{23}} = \frac{c_{121}}{c_{123}} \frac{(c_{11})_3}{(c_{11})_1} \frac{K_1}{K_3} \frac{(K_1)_3}{(K_1)_1}$$

und zufolge Gleichung 4)

$$7) \qquad \frac{c_{21}}{c_{23}} = \frac{c_{121}}{c_{123}} \frac{(c_{11})_1}{(c_{11})_3} \frac{K_1}{K_3}.$$

Da ferner ist

$$8) \qquad c_{21} = \sqrt{c_{121}}\sqrt{K_1}, \quad c_{23} = \sqrt{c_{123}}\sqrt{K_3},$$

so geht die Gleichung 7) über in

$$9) \qquad \frac{(c_{11})_1}{(c_{11})_3} = \frac{\sqrt{c_{123}}}{\sqrt{c_{121}}} \frac{\sqrt{K_3}}{\sqrt{K_1}}$$

oder auch in

$$10) \qquad \frac{(c_{11})_1}{(c_{11})_3} = \frac{c_{23}}{c_{21}}.$$

Letztere Gleichung folgt auch unmittelbar aus der Beziehung unter 262) an der angeführten Stelle.

War nun bei Beginn die Concentration der beiden Säuren (vor aller Dissociation) gleich und ist $c_{23} > c_{21}$, so folgt $(c_{11})_1 > (c_{11})_3$, d. h. diejenige Säure ist die stärkere, von der am Schluss die geringere Zahl Ionen verbleibt, die also im Verhältniss mehr Ionen verbraucht hat. Da nun um so mehr Ionen verbraucht werden können, je mehr von ihnen von vornherein vorhanden sind, so steht zu erwarten, dass die Stärke einer Säure sich nach ihrem Dissociationsgrade richten wird, sie wird diesem Grade parallel gehen. Nothwendig ist das, wie man sieht und ich hervorheben muss, freilich nicht, sondern nur sehr wahrscheinlich. Analog sind die Verhältnisse auch bei Salzen und bei Salzen und Säuren, die sich umsetzen können, worüber ich auf die Entwickelungen an der angeführten Stelle dieses Werkes verweise.

Herr Arrhenius[1]) hat noch folgende Betrachtung angestellt. Es seien vier mit einander isohydrische Lösungen gegeben, d. h. also vier Lösungen von vier Stoffen, von denen je zwei ein Ion gemeinsam haben und die von solcher Concentration sind, dass bei der Vermischung die Dissociationen sich nicht ändern, das Gleichgewicht also erhalten bleibt. Auf welche Weise nun die vier Stoffe in der Mischung entstanden sind, ist für das schliessliche Gleichgewicht nicht von Belang; sie können in dieser Mischung selbst aus Umsetzung zwischen zwei Stoffen hervorgegangen sein. Also werden für solche Umsetzungsgleichgewichte diejenigen Concentrationen entscheidend sein, welche für die Isohydrie sich als Bedingungen einstellen. Vier Lösungen von den ursprünglichen Concentrationen $(c_{12})_1$, $(c_{12})_2$, $(c_{12})_3$, $(c_{12})_4$ und den Dissociationsgraden α_1, α_2, α_3, α_4 sind nun jede zu den anderen isohydrisch concentrirt, wenn

$$11) \qquad \frac{(c_{12})_1 (c_{12})_4}{(c_{12})_2 (c_{12})_3} = \frac{\alpha_2 \alpha_3}{\alpha_1 \alpha_4} = \frac{(N_{12})_1 (N_{12})_4}{(N_{12})_2 (N_{12})_3}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 1 (1890).

ist, woselbst 1, 4 bezw. 2, 3 diejenigen Elektrolytpaare kennzeichnen, die keine gemeinsamen Ionen haben.

Jahn leitet diese Gleichung in folgender Weise ab. Wir bezeichnen ein Kation mit K, ein Anion mit A und die vier Stoffe, da zwei von ihnen aus den Ionen der beiden anderen entstanden sein sollen, mit $K'A'$, $K''A''$; $K'A''$, $K''A'$. Hiernach haben wir, wenn die vier Stoffe in vier gesonderten Lösungen bestehen, die üblichen Gleichungen

$$12)\quad \begin{cases} \dfrac{c'_{K'}c'_{A'}}{c_{K'A'}} = K_{K'A'}, & \dfrac{c'_{K''}c'_{A''}}{c_{K''A''}} = K_{K''A''}; \\ \dfrac{c''_{K'}c''_{A''}}{c_{K'A''}} = K_{K'A''}, & \dfrac{c''_{K''}c''_{A'}}{c_{K''A'}} = K_{K''A'}. \end{cases}$$

Isohydrie zwischen den vier Lösungen findet statt [Bd. 3, 1, S. 117, Gl. 185)], wenn

$$13)\qquad c'_{K'} = c'_{K''} = c''_{K'} = c''_{K''} = c_K,$$

also für ein- und einwerthige Elektrolyte auch

$$14)\qquad c'_{A'} = c'_{A''} = c''_{A'} = c''_{A''} = c_A,$$

woselbst c_K, c_A für irgend eines dieser c steht. Bezeichnen wir jetzt die Gesammtzahl aller Molekeln in jeder der Lösungen mit N_1, N_2, N_3, N_4, so haben wir hiernach

$$15)\quad \begin{cases} c_{K'A'} = \dfrac{N_1}{N_1 K_{K'A'}} c_K c_A, & c_{K''A''} = \dfrac{N_2}{N_2 K_{K''A''}} c_K c_A; \\ c_{K'A''} = \dfrac{N_3}{N_3 K_{K'A''}} c_K c_A, & c_{K''A'} = \dfrac{N_4}{N_4 K_{K''A'}} c_K c_A. \end{cases}$$

Diese Gleichungen also bestehen für isohydrische Lösungen vor der Vermischung. Nun vermischen wir diese Lösungen, dadurch soll sich nichts ändern. Sie geben eine Lösung. Klammern sollen andeuten, dass die einzelnen Grössen sich auf den Zustand in der Mischung beziehen. Wir haben dann für die Concentrationen aller Kationen und aller Anionen

$$16)\quad \begin{cases} (c'_{K'}) = c_K \dfrac{N_1 + N_3}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4}, \\ (c'_{A'}) = c_A \dfrac{N_1 + N_4}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4}, \end{cases}$$

und da diese das erste Elektrolyt zusammensetzen konnten und man auch hat

$$16')\qquad (c_{K'A'}) = c_{K'A'} \frac{N_1}{N_1 + N_2 + N_3 + N_4},$$

$$17)\qquad \frac{(c'_{K'})(c'_{A'})}{(c'_{K'A'})} = (K_{K'A'}),$$

so ergiebt sich

$$\frac{c_K c_A}{c_{K'A'}} \frac{(N_1+N_3)(N_1+N_4)}{N_1(N_1+N_2+N_3+N_4)} = (K_{A'K'})$$

also zufolge 12) bis 14)

18) $$(N_1+N_3)(N_1+N_4) = N_1(N_1+N_2+N_3+N_4)\,\frac{(K_{A'K'})}{K_{A'K'}}.$$

Indem, wie immer angenommen wird,

19) $$(K) = K$$

sein soll, giebt die obige Gleichung

20) $$N_1 N_2 = N_3 N_4.$$

Es ist aber

21) $$N'_{K'} = N_1 c'_{K'},\quad N'_{K''} = N_2 c'_{K''},\quad N''_{K'} = N_3 c''_{K'},\quad N''_{K''} = N_4 c''_{K''},$$

somit wegen der Gleichungen unter 13) auch

22) $$N'_{K'} N'_{K''} = N''_{K'} N''_{K''}$$

und indem die Dissociationsgrade α eingeführt werden, geht diese Gleichung über in die unter 11) mit anderen Bezeichnungen gegebenen. Hätten wir eines der anderen drei Elektrolyte genommen, so wäre die gleiche Beziehung unter 20) gefolgt. Diese ist demnach die einzige, die zu beachten ist, also ist es auch die Beziehung unter 11).

Man kann aber die Untersuchung noch anders führen, wobei sich dann zeigt, dass es keineswegs erforderlich ist, die so speciellen Annahmen zu machen, welche bei der gegebenen Ableitung nötig waren. Wir denken uns die beiden Elektrolyte $K'A'$ und $K''A''$ von vornherein in die Mischung gegeben. Dort dissociiren sie sich zum Theil und aus ihren Ionen bilden sich die zwei anderen Elektrolyte. Diese sollen sich nicht dissociiren, oder wenn sie es doch thun, nur mit den gleichen Ionen wie jene Elektrolyte, dann hat das auf die Beziehungen keinen Einfluss. Die Concentrationen aller Stoffe bezeichnen wir wie früher. Die Gleichgewichtsbedingung lautet dann

23)
$$\begin{aligned}
&[\overline{R}\,log\,(c_{K'A'}) - (\varphi_{K'A'})]\,\delta N_{K'A'}\\
&+ [\overline{R}\,log\,(c_{K'}) - (\varphi_{K'})](\delta N_{K'} - \delta N_{K'A''})\\
&+ [\overline{R}\,log\,(c_{A'}) - (\varphi_{A'})](\delta N_{A'} - \delta N_{K''A'})\\
&+ [\overline{R}\,log\,(c_{K''A''}) - (\varphi_{K''A''})]\,\delta N_{K''A''}\\
&+ [\overline{R}\,log\,(c_{K''}) - (\varphi_{K''})]\,(\delta N_{K''} - \delta N_{K''A'})\\
&+ [\overline{R}\,log\,(c_{A''}) - (\varphi_{A''})]\,(\delta N_{A''} - \delta N_{K'A''})\\
&+ [\overline{R}\,log\,(c_{K'A''}) - (\varphi_{K'A''})]\,\delta N_{K'A''}\\
&+ [\overline{R}\,log\,(c_{A''A'}) - (\varphi_{K''A'})]\,\delta N_{K''A'} = 0.
\end{aligned}$$

Daraus folgen die vier Beziehungen

$$24)\quad \begin{cases} \dfrac{(c_{K'})(c_{A'})}{(c_{K'A'})} = (K_{K'A'}), & \dfrac{(c_{K''})(c_{A''})}{(c_{K''A''})} = (K_{K''A''}); \\ \dfrac{(c_{K'})(c_{A''})}{(c_{K'A''})} = (K_{K'A''}), & \dfrac{(c_{K''})(c_{A'})}{(c_{K''A'})} = (K_{K''A'}), \end{cases}$$

aus denen sich durch Multiplication und Division ergiebt

$$25)\quad \frac{(c_{K'A''})(c_{K''A'})}{(c_{K'A'})(c_{K''A''})} = \frac{(K_{K'A'})(K_{K''A''})}{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}.$$

Zunächst haben wir nicht mehr nöthig, die speciellen Annahmen unter 16) zu machen; es genügt, wenn wir setzen

$$26)\quad \begin{cases} (c_{K'A'})(c_{K''A''}) = a N_1 N_2 c_{K'A'} c_{K''A''}, \\ (c_{K'A''})(c_{K''A'}) = a N_3 N_4 c_{K'A''} c_{K''A'}. \end{cases}$$

Wir bekommen dann zunächst

$$27)\quad \frac{N_1 N_2}{N_3 N_4} \frac{c_{K'A'} c_{K''A''}}{c_{K'A''} c_{K''A'}} = \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})}.$$

Ferner nach den gewöhnlichen Dissociationsgleichungen

$$28)\quad \frac{N_1 N_2}{N_3 N_4} \frac{c'_{K'} c'_{A'} c'_{K''} c'_{A''}}{c''_{K'} c''_{A''} c''_{K''} c''_{A'}} = \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})} \cdot \frac{K_{K'A'} K_{K''A'}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}$$

und zufolge der Bedingung für Isohydrie unter 13) und 14)

$$29)\quad \frac{N_1 N_2}{N_3 N_4} = \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})} \cdot \frac{K_{K'A'} K_{K''A''}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}.$$

Nunmehr brauchen, um die Gleichung unter 20) zu erhalten, nicht mehr je die einzelnen K in der Mischung den entsprechenden K in den gesonderten Lösungen gleich zu sein, wie unter 19) vorausgesetzt. Es genügt vielmehr, wenn die Quotienten der Producte dieser Grössen für die in sich ionenfremden Paare durch die Mischung sich nicht ändern, man also hat

$$30)\quad \frac{(K_{K'A'})(K_{K''A''})}{(K_{K'A''})(K_{K''A'})} = \frac{K_{K'A'} K_{K''A''}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}.$$

Trotzdem sind doch die gemachten Annahmen selbst jetzt noch recht speciell. Trifft insbesondere die letzte Annahme nicht zu, wie zu erwarten steht, so hat man die Gleichung unter 11) in der Form zu schreiben

$$31)\quad \frac{(N_{A'K'})(N_{A''K''})}{(N_{K'A''})(N_{K''A'})} = \frac{\alpha_{K'A''} \alpha_{K''A'}}{\alpha_{K'A'} \alpha_{K''A''}} \times \frac{(K_{K'A''})(K_{K''A'})}{(K_{K'A'})(K_{K''A''})} \cdot \frac{K_{K'A'} K_{K''A''}}{K_{K'A''} K_{K''A'}}.$$

Die beiden letzten Factoren rechter Hand könnte man durch einen Buchstaben $\overline{K}$ darstellen und $\overline{K}$ wäre dann von 1 verschieden und wohl von Druck und Temperatur abhängig.

Herrn Arrhenius' Versuche bezogen sich auf Säuren und Natriumsalze. Es sei die Säure HX, das Salz NaY. Durch die Einwirkung

der ersteren auf das letztere kann ein neues Salz NaX und eine neue Säure HY entstehen. Wir haben dann vier Stoffe in der Lösung (ausser noch etwa freien Ionen). Je zwei von ihnen besitzen ein gemeinsames Ion. Die obige Gleichung unter 11) wird also Anwendung finden können. Zugleich sieht man, dass zwei Säuren HX und HY um ein Salz, das sich bildet, NaX, und um eines, das zerstört wird, NaY, in Wettbewerb stehen. Die Indices 1, 2, 3, 4 sollen der Reihe nach die Stoffe HX, NaX, HY, NaY betreffen. x bedeute die Menge des mit der ersten Säure, HX, gebildeten Salzes, NaX. Alle Stoffe nehmen wir ein- und einwerthig, und NaY und HX sollen in äquivalenten Mengen vorhanden gewesen sein. Wir haben dann, wenn die in Lösung gethanene Molekelnzahl von NaY oder HX mit (N) geschrieben wird.

$$(N_{12})_1 = (N_{12})_4 = (N)(1-x), \quad (N_{12})_2 = (N_{12})_3 = (N)x$$

also nach 11)

$$\alpha_1\alpha_4(1-x)^2 = \alpha_2\alpha_3 x^2, \tag{32}$$

eine von Herrn Arrhenius aufgestellte Beziehung. Sie ergiebt

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\alpha_1\alpha_4}{\alpha_2\alpha_3}}. \tag{33}$$

Darf man $\alpha_2 = \alpha_4$ setzen, also annehmen, dass die beiden Salze sich in gleichem Grade dissociiren, so würde sich ergeben

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\alpha_1}{\alpha_3}}. \tag{34}$$

Es hängt dann die relative Menge des an die erste Säure gebundenen Salzes zu der Menge des an die zweite Säure gebundenen von dem Verhältniss des Dissociationsgrades der ersten Säure zu dem Dissociationsgrade der zweiten Säure ab. Das specielle Beispiel des Herrn Arrhenius ist

$HX = CH_3COOH$, $NaY = NaCl$, $NaX = NaCH_2COOH$, $HY = HCl$.

Wieviel in einer Mischung von Essigsäure und Kochsalz von letzterem in essigsaures Natrium übergeht und als Kochsalz verbleibt, bestimmt sich durch die Grösse des Dissociationsgrades der Essigsäure im Verhältniss zu der des Dissociationsgrades der Salzsäure.

Zahlen zur Prüfung der obigen Formel habe ich schon mitgetheilt (Bd. 3, 1, S. 142).

Jahn[1]) behandelt noch den Fall, dass ein Sulfat von Salzsäure angegriffen wird; es kommt dann hinzu ein Chlorid als Salz und Schwefelsäure als Säure. In diesem Falle wird für die Salzsäure und das Chlorid gleiche Dissociirbarkeit vorausgesetzt, also $\alpha_1 = \alpha_2$ gesetzt. so dass

$$\frac{x}{1-x} = \sqrt{\frac{\alpha_4}{\alpha_3}} \tag{35}$$

[1]) Grundriss der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 224 (1905).

wird und entscheidend sich zeigt das Verhältniss der Dissociationsfähigkeit des Sulfates zu der der Schwefelsäure.

Es ergiebt sich aus der letzteren Formel, dass alle Sulfate mit gleichem Dissociationsgrad in gleicher Weise angegriffen werden, so dass x für sie den gleichen Betrag hat. Das trifft zum Beispiel zu bei den Sulfaten der Alkalien, sodann bei denen des Magnesiums und der Schwermetalle. Folgende Zahlen dienen zur Erläuterung:

Sulfat	x	Sulfat	x
Kalium	0,636	Magnesium	0,590
Natrium	0,660	Mangan	0,586
Ammonium	0,640	Eisen	0,573
		Zink	0,577
		Kupfer	0,553

In der That sind die Zahlen in jeder der Spalten für x einander fast gleich. Auch das entspricht der Theorie, dass die Zahlen für die Sulfate der Schwermetalle kleiner sind als die für die Sulfate der Alkalimetalle, denn letztere sind stärker dissociirbar als erstere.

Gleichwohl lehrt auch diese Arrhenius'sche Betrachtungsweise, dass die Reactionsfähigkeit der Stoffe von recht vielen Umständen abhängig ist und nur in durchschnittlicher Näherung als durch die Dissociationsfähigkeit der betreffenden Stoffe geleitet betrachtet werden darf.

Sehen wir jedoch davon ab, so ständen Reactionsfähigkeit, Affinität und Dissociation in parallel gehender Verbindung.

Da nun auch die Leitfähigkeit von der Dissociation abhängt, so regeln die Gleichungen, welche den Gang der Leitfähigkeit bestimmen, auch denjenigen der Reactionsfähigkeit „qualitativ und quantitativ", sagt Herr Ostwald. Gemeint ist hauptsächlich das Verdünnungsgesetz mit der in ihr enthaltenen Dissociationsconstante. „Diese Constante genügt also, um den Stoff durch alle Verdünnungen auf seine Affinitätseigenschaften zu kennzeichnen. Sie gewährt aber auch einen von Willkür freien Vergleich der Maasszahlen dieser Affinitätseigenschaften durchzuführen." „Es ist bereits möglich, in vielen Fällen aus der bekannten Constitution die Leitfähigkeit im voraus zu berechnen und umgekehrt aus der gemessenen Leitfähigkeit die Constitution zu erschliessen."

Herr Ostwald geht in seiner Hauptarbeit[1]) über diesen Gegenstand aus von dem von ihm aufgestellten Verdünnungsgesetz

$$\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)\varphi} = K.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 170, 241, 369 (1889).

α ist eine Function von $K\varphi$ und wächst ständig, wenn dieses Product wächst, d. h. bei gleichem φ, wenn K ansteigt. Wir werden also unter verschiedenen Stoffen demjenigen die grössere Reactionsfähigkeit und auch das raschere Ansteigen dieser Fähigkeit mit wachsender Verdünnung zuschreiben, der den grösseren Coëfficienten K hat. Das gilt auch für die strengeren, hier abgeleiteten Beziehungen (S. 663 ff.). Ist K ausser von Druck und Temperatur noch von der Verdünnung abhängig, so bleibt der erste Theil der obigen Behauptung bestehen, der zweite jedoch würde zur Voraussetzung haben, dass jene Abhängigkeit nicht zu einer Umkehrung des Ganges von φK führt und dass sie für die betreffenden Stoffe ungefähr in gleicher Weise sich geltend macht. Es kann hiernach der Dissociationscoëfficient K wohl als Affinitätscoëfficient bezeichnet und als Maass für die Affinität angesehen werden

Unter den von Herrn Ostwald mitgetheilten, fast 250 Werthen von K für organische Säuren — bezogen auf 25° C. und gültig im Durchschnitt für Verdünnungen $10^{-3}\varphi = 32$ bis 2048 — steht der für Trichloressigsäure, CCl_3COOH, mit 121 an erster Stelle. In weitem Abstande, mit 10, folgt der für Trichlorbuttersäure, $C_3H_4Cl_3COOH$, und Oxalsäure, $(COOH)_2$, sodann mit etwa 8 der für Dibromamidobenzolsulfosäure, $C_6H_3Br_2NH_2SO_3H$, mit 5 der für Dichloressigsäure, $CHCl_2COOH$, und für β-Resorcylsäure, $C_6H_3(HO)_2COOH$, u. s. f. Der kleinste, mitgetheilte Werth beträgt nur 0,000 24 und findet sich bei Senfölessigsäure, $C_3H_3O_2SN$. Die Grenzen, zwischen denen K für organische Säuren schwankt, sind also recht weit gesteckt, da der grösste Werth das 500 000fache des kleinsten Werthes beträgt.

Im Uebrigen hängt alles von den zusammensetzenden Atomen ab. Essigsäure, CH_3COOH, hat $K = 0{,}001\,80$. Treten an Stelle eines Wasserstoffatoms der Reihe nach 1, 2, 3 Chloratome, so dass diese Säure übergeht in Monochlor-, Dichlor-, Trichloressigsäure, $CH_2ClCOOH$, $CHCl_2COOH$, CCl_3COOH, so steigt K auf das 86-, 2390-, 67 222fache des Werthes für Essigsäure. Einen so ungeheuren Einfluss auf die Reactionsfähigkeit der Essigsäure übt die Ersetzung der einzelnen Wasserstoffatome durch Chloratome. Weniger bedeutend ist die Wirkung des Broms, der Affinitätscoëfficient der Essigsäure steigt bei Ersetzung eines H durch ein Br in der Monobromessigsäure auf das 77fache. Umgekehrt sehr viel grösser ist diejenige des Cyans, CN, und des Rhodans, SCN; an Stelle eines H gesetzt, giebt ersteres in der Cyanessigsäure, $CH_2CNCOOH$, letzteres in der Rhodanessigsäure, $CH_2SCNCOOH$, ein 147faches K. Auch wenn ein H der Gruppe CH_3 durch ein Hydroxyl ersetzt wird, Essigsäure in Glycolsäure, $CH_2HOCOOH$, übergeht, steigt die Stärke wenigstens auf das 8fache. In das 12fache verwandelt sich das K, wenn man statt des H ein SH in die Thiacetsäure,

$CH_2SHCOOH$, einführt. Aethyl-, Methyl-, Phenylgruppen an Stelle des H im Hydroxyl der Glycolsäure verstärken noch das K dieser letzteren Säure. Selbst wenn das H nicht in der ersten Hälfte der Essigsäure, sondern in der zweiten durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt wird, steigt das K, so in der Thiacetsäure, CH_3COSH, für welche das K das der Essigsäure um das 26fache übersteigt.

Aehnlich ist das Verhältniss der Propionsäure, $CH_3.CH.H.COOH$, zu ihren Abkömmlingen; auch hier bedeutet ein Ersatz des Wasserstoffs durch andere Atome oder Atomgruppen eine Verstärkung der Affinität. Auf das 10fache steigt das K, wenn das H der dritten Gruppe in ein Hydroxyl, Propionsäure in Milchsäure, $CH_3.CH.OH.COOH$, übergeführt wird, auf das 17fache, wenn das weiter noch in der Glycerinsäure, $CH_2OHCHOHCOOH$, mit einem H der ersten Gruppe geschieht, auf das fast 340fache bei Ersatz aller drei Wasserstoffatome der ersten Gruppe durch Chloratome, wie in der Trichlormilchsäure, $CCl_3CHOH COOH$. Sodann der Ketonsäure zu ihren Abkömmlingen, ferner der Benzoësure, $C_6H_5.COOH$, der Phtalsäure, $C_6H_4.(COOH)_2$, u. s. f.

Dagegen findet eine Verringerung des K statt, wenn in der Zimmtsäure, $C_6H_5.C_2H_2.COOH$, das H der ersten Gruppe durch Hydroxyle ersetzt wird, wie in der p- und o-Cumarsäure, $C_6H_4HO.C_2H_2.COOH$, und in der Umbellsäure, $C_6H_3(HO)_2.C_2H_2.COOH$, während bei der gleichen Säure der Eintritt des Broms statt des Wasserstoffs wieder eine Erhöhung der Affinität bedeutet. Damit vergleichbar ist Nicotinsäure, $C_5H_4.N.COOH$; ein Hydroxyl an Stelle eines H der ersten Gruppe setzt das K herab wie in der α-Oxynicotinsäure, $C_5H_3HO.N .COOH$.

Also man kann ziemlich allgemein sagen, dass die Affinität der organischen Säuren verstärkt wird, wenn in ihnen Wasserstoffatome durch andere Atome oder Atomgruppen ersetzt werden, wiewohl hinsichtlich der Hydroxylgruppe und der Alkoholradicale Schwankungen bestehen.

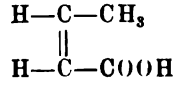
Im Einklang ferner mit anderen Erfahrungen steht die Thatsache, dass der Ersatz von Sauerstoff durch Schwefel auf K vergrössernd wirkt. So verhalten sich Essigsäure, CH_3COOH, und Thiacetsäure, CH_3COSH, Glycolsäure, $CH_2HOCOOH$, und Thioglycolsäure, $CH_2HS COOH$. Hier aber giebt es anscheinend recht viele Ausnahmen: für Diglycolsäure, $O(CH_2.COOH)_2$, ist K erheblich grösser als für Thiodiglycolsäure, $S(CH_2.COOH)_2$, ebenso für Brenzschleimsäure, $C_4H_3.O .COOH$, grösser als für Thiophensäure, $C_4H_3.S.COOH$ [1]).

Es hängt offenbar die Affinität ab nicht bloss von den in der Verbindung enthaltenen Atomen, sondern auch von dem Bau der Molekeln,

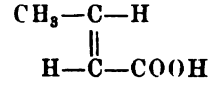
[1]) Zu vergleichen auch Lovén, Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 550 (1894); **19**, 457 (1896).

ihrer Constitution. Daher können isomere Verbindungen ganz verschiedene K haben. Rhodanessigsäure mit ganz denselben Atomen wie Senfölessigsäure zeigt gleichwohl ein 10000 mal so grosses K. Das ist freilich ein Extrem. Andere, weniger auffallende Beispiele sind Maleïnsäure und Fumarsäure, $C_2H_2(COOH)_2$, Picolinsäure und Nicotinsäure, C_5H_4NCOOH, Tiglinsäure und Angelicasäure, C_4H_7COOH, Krotonsäure und Isokrotonsäure u. s. f. Die constitutiven Formeln lauten nach Herrn Ostwald in den beiden letzten Beispielen:

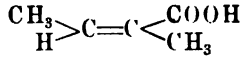
Krotonsäure



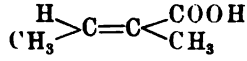
Isokrotonsäure



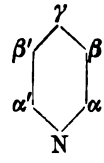
Tiglinsäure



Angelicasäure



In beiden Fällen handelt es sich also um die Stellung des CH_3 in der Molekel. In anderen Fällen ist die Stelle der Gruppe $COOH$ entscheidend; so in den beiden Estersäuren, $C_6H_2(OCH_3)_2COOCH_2COOH$, je nachdem in dem bekannten Benzolschema das $COOCH_3$ oder das $COOH$ über OCH_3 steht. Herr Ostwald giebt noch allgemeinere Beispiele, so für die Dicarbonsäuren des Pyridins der gleichen Atome $C_5H_3N(COOH)COOH$, wobei die Stellung der Carboxyle entscheidend ist. Das folgende Sechseck verbildlicht dieses, mit α, β, γ, α' β' ist je ein Carboxyl bezeichnet, davon die obigen Säuren zwei besitzen



Die fünf nur constitutiv verschiedenen Säuren sind:

Lutidinsäure, $\alpha\gamma$	$K = 0{,}60$
Cinchomeronsäure, $\beta\gamma$	$K = 0{,}21$
Isocinchomeronsäure, $\alpha'\beta$	$K = 0{,}43$
Chinolinsäure, $\alpha\beta$	$K = 0{,}30$
Pyridindicarbonsäure, $\beta\beta'$	$K = 0{,}15$

Noch verwickeltere Beispiele bieten die Tricarbonsäuren, $C_5H_2N(COOH)_3$, und Tetracarbonsäuren, $C_5HN(COOH)_4$, des Pyridins mit drei, vier und fünf Carboxylen und die Pentacarbonsäuren, $C_5N(COOH)_5$.

Es zeigt sich immer das Nämliche, dass die Grösse des K, also die Reactionsfähigkeit, sich auch nach dem Bau der Molekeln richtet.

In homologen Reihen nimmt die Affinitätsconstante ab mit steigendem Moleculargewicht. Ich theile zwei Reihen mit, in beiden wächst das Moleculargewicht von oben nach unten

Ameisensäure	$K = 0{,}021\,40$	Malonsäure	$K = 0{,}158$
Essigsäure	$K = 0{,}021\,80$	Bernsteinsäure	$K = 0{,}006\,65$
Propionsäure	$K = 0{,}021\,34$	Glutarsäure	$K = 0{,}004\,75$
n-Buttersäure	$K = 0{,}021\,52$	Adipinsäure	$K = 0{,}003\,71$
i-Buttersäure	$K = 0{,}021\,43$	Pimalinsäure	$K = 0{,}003\,57$
n-Valeriansäure	$K = 0{,}021\,50$	Korksäure	$K = 0{,}003\,11$
i-Valeriansäure	$K = 0{,}021\,67$	Azaleïnsäure	$K = 0{,}002\,96$
Capronsäure	$K = 0{,}021\,38$	Sebazinsäure	$K = 0{,}002\,34$
i-Butylessigsäure	$K = 0{,}021\,45$		
Diäthylessigsäure	$K = 0{,}021\,89$		
Heptylsäure	$K = 0{,}021\,31$		
Caprylsäure	$K = 0{,}001\,44$		

Ueber die Affinitätsconstanten der **Basen** hat Herr **Bredig**[1]) eine eingehende Untersuchung angestellt. Auch bei ihnen bewirkt die Substitution eines Wasserstoffs durch ein anderes Atom oder eine andere Atomgruppe eine Erhöhung des K. So haben alle Aminbasen ein grösseres (fast 20faches) K als das Ammoniak, sodann die secundären Aminbasen ein grösseres (fast doppelt so grosses) K als die primären, freilich die tertiären ein kleineres als die secundären. Die quartären wieder fügen sich der Regel und sind sehr starke Basen.

Die primären Aminbasen zeigen übrigens alle fast die gleiche Affinität nach folgender Zusammenstellung:

Ammoniak	$K = 0{,}0023$
Aethylamin	$K = 0{,}056$
Methylamin	$K = 0{,}050$
Propylamin	$K = 0{,}047$
Isopropylamin	$K = 0{,}053$
Isobutylamin	$K = 0{,}031$
Secundäres Butylamin	$K = 0{,}044$
Trimethylcarbonamin	$K = 0{,}034$
Isoamylamin	$K = 0{,}050$

Bei weiteren Basen hat sich die Grösse K nicht feststellen lassen, weil ihre Dissociation wie die der Alkalien fast vollständig ist, so bei den oben bezeichneten, quartär substituirten Basen des Ammoniaks, ferner bei den Basen $(CH_3)_4XHO$, wo X = P, As oder Sb ist und den $(C_2H_5)_3SHO$, $(C_2H_5)_3TeHO$. Diesen gegenüber stehen die sonst qualitativ den Alkalien ähnlichen Basen $(CH_3)_3SnHO$ und C_2H_5HgHO mit sehr schwacher Affinität, $K = 0{,}000\,02$ etwa.

Der Austritt von Wasserstoff ohne Ersatz durch andere Atome setzt die Affinität herab. So ist für Propylamin, $C_3H_5H_2NH_3HO$, das $K = 0{,}047$, dagegen für $C_3H_5NH_3HO$ das $K = 0{,}0057$, ähnlich für Piperidin, $C_5H_5H_5NH_2HO$, das $K = 0{,}158$, für Pyridin der 10^{11}. Theil davon.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **13**, 289 (1894).

Bei den Diaminen hängt die Stärke ab von der Entfernung der beiden Amidogruppen und steigt mit dieser Entfernung. Man hat

Hydrazin, NH_2NH_3HO	$K = 0{,}00027$
Aethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2NH_3HO$	$K = 0{,}0085$
Trimethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2CH_2NH_3HO$	$K = 0{,}035$
Tetramethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3HO$	$K = 0{,}051$
Pentamethylendiamin, $NH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2NH_3HO$	$K = 0{,}073$

Umgekehrt wirkt die Gruppe CO_2H, mit deren Entfernung in den Dicarbonsäuren K abnimmt. So:

Oxalsäure, CO_2HCO_2H	$K = 10$
Bernsteinsäure, $CO_2HCH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}00665$
Glutarsäure, $CO_2HCH_2CH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}00475$
Adipinsäure, $CO_2HCH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}00371$
α-Pimelinsäure, $CO_2HCH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CO_2H$	$K = 0{,}0035$

Dass Hydrazin schwächer ist als Ammoniak, obwohl ersteres an Stelle eines H des Ammoniaks ein NH_2 enthält, widerspricht der Regel. Es wird deshalb nach Herrn Ostwald angenommen, dass der Uebergang eines Monamins in ein Diamin nicht einfach in dem Ersatz eines Wasserstoffatoms H durch die Amidogruppe NH_2 besteht, sondern dass — wenigstens in wässeriger Lösung — noch eine Molekel Wasser hinzutritt, „so dass nun ein Hydroxylderivat RNH_3HO entsteht", z. B. Aethylendiamin in wässeriger Lösung wird $HONH_3CH_2CH_2NH_3HO$ statt $NH_2CH_2CH_2NH_3HO$. Das Hydroxyl wirkt aber der Amidogruppe, die verstärkt, entgegen. Dadurch erklärt sich auch, „warum eine Verbindung, wie $HONH_3NH_3HO$, eine erheblich schwächere Base ist als die Verbindung NH_4HO".

Von Interesse ist, dass die Aufeinanderfolge der Basen in der Affinität von dem Lösungsmittel abhängt, in dem sie sich befinden[1]).

In den obigen Untersuchungen hat zur Berechnung der Affinität organischer Säuren und Basen die Ostwald'sche Form des Verdünnungsgesetzes Anwendung gefunden. Herr Rudolphi[2]) geht von der von ihm aufgestellten Form aus und benutzt sie für anorganische und organische Säuren und Salze. Er kommt dabei zu folgenden Ergebnissen:

Analog zusammengesetzte Salze ähnlicher Elemente haben angenähert gleich grosse Affinität. Gleiches gilt für analog zusammengesetzte Säuren. So ist das K_R der Rudolphi'schen Gleichung bei 18° C.

---

[1]) Skraup, Zeitschr. f. physik. Chem. 17, 384 (1895). — [2]) Ibid., S. 385 (1895).

HCl 4,77		HBr 6,27		HJ 5,82
NaCl 1,47	NaBr 1,47	KBr 1,55	NaJ 1,30	NaFl 1,77
$Na_2HgS_2O_6$ 0,65			$K_2HgS_2O_6$ 0,70	
$NaSO_3C_6H_5$ 1,22			$LiSO_3C_6H_5$ 1,88	
$NaSO_3C_{10}H_7$ 1,15			$LiSO_3C_{10}H_7$ 1,12	

Die Affinitäten der Säuren sind durchgehend höher als die ihrer Salze. Als Beispiele dienen:

HCl 4,77	KCl 1,60	NaCl 1,47	$BaCl_2$ 0,46	ZnCl 0,48
$HClO_4$ 5,01		$NaClO_4$ 1,55		
HBr 6,27	KBr 1,55	NaBr 1,47		
HJ 5,82	KJ 2,02	NaJ 1,30		
$H_4Fe(CN)_6$ 0,20	$K_4Fe(CN)_6$ 0,125	$Na_4Fe(CN)_6$ 0,104		

Man bemerkt zugleich, dass mit der Stärke der Säure die des Salzes nicht immer gleichen Schritt hält.

Die Halogensalze haben mit den Nitraten, die Sulfate dagegen mit den Carbonaten annähernd gleiche Affinität. Zu den schon mitgetheilten Zahlen genügt es, die folgenden nachzutragen:

KNO_3 1,70	$NaNO_3$ 1,34	$Ba(NO_3)_2$ 0,40

welche mit KCl, NaCl u. s. f. und mit $BaCl_2$ zu vergleichen sind. Ferner

K_2SO_4 0,38	Na_2SO_4 0,35
K_2CO_3 0,44	Na_2CO_3 0,27

Doch gelten diese Regeln zum Theil nur angenähert. So hatte LiCl mit $K_R = 0{,}98$ eine viel zu kleine Affinität, wogegen sie für Li_2SO_4 mit $K_R = 0{,}37$ den entsprechenden Grössen bei K_2SO_4 u. s. f. gleich käme.

Dass in sehr vielen Fällen die Voraussagungen dieser Affinitätsberechnungen durch das chemische Verhalten der Stoffe bestätigt

werden, unterliegt keinem Zweifel. Ausser den schon Bd. 3, 1, S. 142 angeführten Beispielen seien noch folgende Angaben gemacht [1]).

Treten in Benzoësäure mehrere Hydroxylgruppen ein, so hängt die Affinitätsgrösse K der entstehenden Oxysäuren von der Stellung dieser Gruppen zu der Carboxylgruppe ab. Gleiches fanden die Herren Conrad und Brückner auf chemischem Wege, denn die Umsatzgeschwindigkeit der Reaction zwischen einem der drei Natriumkresylate und Methyljodid hängt von der Stellung der Methylgruppe zu der Hydroxylgruppe ab, indem sich für die Reactionsgeschwindigkeit bei 20° ergab

o-Kresol	0,002 764
m-Kresol . . .	0,003 012
p-Kresol	0,003 341

„Je weiter also die Methylgruppe von der Hydroxylgruppe entfernt ist, desto loser ist das Natrium gebunden."

Aus den Affinitätsgrössen für die Maleïnsäure (1,17) und die Fumarsäure (0,093) ist zu schliessen, dass in jener die beiden Carboxylgruppen näher zu einander liegen wie in dieser. Der gleiche Schluss ist von Wislicenus auf chemischem Wege gewonnen. Gleiche Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung herrscht für Citracon- und Mesaconsäure, ebenso für Isozimmtsäure und Zimmtsäure.

Wegen anderer Bestätigungen muss auf die Literatur verwiesen werden.

Immerhin bleibt eine sehr erhebliche Unsicherheit bestehen aus den schon aufgeführten Gründen, dass wir weder die genauen Dissociationsformeln aufzustellen in der Lage sind, da wir die Vorgänge selbst kaum zu durchschauen vermögen, noch wissen, wie wir die Formeln auch nur auswerthen sollen, wenn wir sie für besondere Fälle besitzen, da wir zur Kenntniss der Dissociation nur auf den Wegen angreifbarer und schwer zu vertheidigender Hypothesen gelangen. Aber qualitativ verrichtet schon jetzt die Ostwald'sche Methode der Affinitätsberechnung sehr gute Dienste.

Noch füge ich hinzu, dass Herr Nernst [2]) als eigentliches Mass der in einem Vorgang wirkenden Affinität die maximale äussere Arbeit eines chemischen Processes (Aenderung der freien Energie) ansieht. Diese Aenderung ist nur durch den Anfangs- und Endzustand des Systems bestimmt und vom Wege, auf dem der chemische Process geschieht, unabhängig. Da nun die freie Energie sich so darstellt wie das thermodynamische Potential, nur dass noch eine Function von Druck und Temperatur hinzukommt, so folgt, dass ihre Aenderungen

---

[1]) Nach Jahn, l. c., S. 241. — [2]) Theoret. Chem., S. 636 (1900).

bei constantem Druck und constanter Temperatur den Aenderungen des thermodynamischen Potentials entsprechen werden. Nun enthält dieses Potential $\overline{R}\vartheta$ als Factor und ausserdem den Logarithmus der Concentrationen, also wird die freie Energie abhängen von dem *log* dieser Concentrationen, d. h. von dem Logarithmus des Dissociationscoëfficienten. Damit kämen wir auf das bisherige Maass für die Affinität zurück. Doch wird uns die Affinität später noch weiter beschäftigen und ebenso der Zusammenhang zwischen chemischer Reaction und freier Arbeit.

Siebzehntes Capitel.

Thermodynamik der Elektricität und des Magnetismus (Schluss).

Elektrolyse, Stromenergie, Stromerzeugung, Polarisation.

102. Elektrolyse.

Wenn innerhalb eines Elektrolyts Ionen von vornherein vorhanden sind, fertige Ionen bestehen, so setzt der Strom selbst bei schwächster Kraft sofort nach Schliessung seiner Bahn ein. In dem Maasse, wie er fortdauert, neutralisiert er mehr und mehr dieser Ionen. Der Widerstand steigt also, und der Strom müsste aufhören, wenn kein Ersatz an Ionen einträte. Diese Schaffung von Ionen durch den Strom (ob unmittelbar oder mittelbar) nennt man Elektrolyse[1]).

Man kann dabei von zwei Ansichten ausgehen. Entweder bewirkt der Strom die Schaffung von Ionen unmittelbar, dann muss er also das Elektrolyt selbst in die Ionen zerlegen. Da aber die Erfahrung lehrt, dass innerhalb des Elektrolyts keine chemischen, sondern nur Concentrationsänderungen eintreten, hat man früher mit Grotthus angenommen, dass dort der Zerlegung immer Verbindung auf dem Fusse folgt. Ist eine zum Strome senkrechte Schicht in zwei Ionenschichten zerlegt, so gehen diese Ionenschichten nach entgegengesetzten Richtungen zu den einschliessenden, gleichfalls zerlegten Schichten, dort trifft jedes Ion auf ein ihm entgegenkommendes, dem Ion, von dem es getrennt worden ist, gleiches Ion und verbindet sich mit ihm zur Molekel. So geschieht also das Wandern der Ionen nur von Schicht zu Schicht, und es heben sich die Vorgänge chemisch auf. An den Elektroden aber finden die Ionen, die zu ihnen wandern, keine zur Elektrolytmolekel ergänzenden

[1]) Und im Gegensatz dazu habe ich früher (Bd. 3, 1, S. 149) — freilich abweichend von dem Gebrauche der Chemiker — die Dissociation durch das Lösungsmittel Hydrolyse genannt. In diesem Bande bin ich dann allerdings der sehr unglücklich gewählten Bezeichnung Hydrolyse für die Umwandlung eines Salzes durch Wasser in Säure und Base u. a., wieder gefolgt.

Ionen. Dort bleiben sie also frei und werden nach Neutralisirung ihrer Elektricität als solche abgeschieden, oder sie verfallen irgend welchen Aenderungen. Es kann freilich sein, dass auch die Elektroden Ionen in das Elektrolyt senden, sich lösen. Alsdann sind Fälle möglich, in denen die entgegenkommenden Ionen einer Elektrode mit den ergänzenden, aber fehlenden Ionen chemisch identisch, elektrisch jedoch entgegengesetzt sind. Es wird dann gegenseitige Neutralisirung erfolgen und darauf Verbindung zum Elektrolyt. Es sind auch Fälle möglich, in denen die an der betreffenden Elektrode fehlenden Ionen sich im Lösungsmittel befinden und der gleiche Erfolg wie vorher stattfindet. Wir werden dann auch an der betreffenden Elektrode keine chemische Aenderung im Elektrolyt finden, sondern abermals nur Concentrationsänderungen. Beispiele hierfür sind bereits angeführt (S. 573). So, wenn das Elektrolyt $CuSO_4$ zwischen Kupferelektroden elektrolysirt wird, verbindet sich das SO_4 an der Kupferanode mit dem Kupfer dieser Anode wieder zu $CuSO_4$, oder wenn man KHO in Wasser zwischen Platinelektroden zersetzt, findet das K in dem Wasser das Hydroxyl und bildet nach der elektrischen Neutralisierung wieder KHO. Und ähnlich in vielen anderen Fällen. Genug, chemische Aenderungen, wenn sie eintreten, können im Hauptvorgange nur an den Elektroden sich finden, brauchen aber selbst dort nicht vorhanden zu sein.

Die Grotthus'sche Ansicht also bietet seitens der Erfahrung keine Schwierigkeit. Allein die Ionenlehre steht zu ihr in einem gewissen Gegensatz. Diese nimmt an und muss annehmen, dass geladene Ionen chemisch auf einander nicht einwirken, sondern nur elektrisch neutrale. Letztere aber können sich nur an den Elektroden befinden, nach der Entladung, nicht im Elektrolyt. Folglich sollten Verbindungen entgegenkommender Ionen im Innern des Elektrolyts nicht erfolgen. Man kann darum auch von einer anderen Ansicht Gebrauch machen. Die Ionisirung von Elektrolyten ohne Stromwirkung soll durch das Lösungsmittel (oder durch Temperaturerhöhung u. s. f.) bewirkt werden und sie geschieht bis zu dem Grade, dass zwischen der Concentration der Ionen und derjenigen des Elektrolyts die uns bekannten Beziehungen bestehen (S. 660 ff.). Wenn nun der Strom einsetzt und die vorhandenen Ionen verbraucht, ist das Gleichgewicht zwischen Elektrolyt und Ionen gestört und Raum zu neuer Ionisirung gegeben. Also würde der Strom nicht eigentlich selbst zersetzend wirken, sondern er würde nur durch Fortschaffung des schon Zersetzten weitere Zersetzung ermöglichen und veranlassen; die Zersetzung aber geschähe in Wirklichkeit durch das Lösungsmittel u. s. f.

Für den Erfolg nach aussen ist es gleich, von welcher Ansicht man ausgeht, denn ob der Strom selbst zersetzend wirkt oder nur Raum für Zersetzung schafft, die Zersetzung muss sich immer nach ihm richten, und es wird in beiden Fällen gleich viel Energie verbraucht und gleich viel gethan. Hält man jedoch an der Ionenlehre in allen

ihren Behauptungen fest, so wird man sich der zweiten Ansicht anzuschliessen haben. Nun aber tritt dieser Ansicht freilich scheinbar eine Schwierigkeit entgegen. Wir sagten, dass in Elektrolyten mit fertigen Ionen der Strom, auch bei schwächster Kraft, sofort nach Schliessung seines Kreises zu fliessen anhebt. Er hört aber erfahrungsmässig unter Umständen rasch wieder auf zu fliessen, wenn seine Kraft nicht eine gewisse Höhe überschreitet. Da stetig Ersatz an Ionen stattfinden soll, wäre zu erwarten, dass der Strom auch stetig fortfliessen würde. Wie sich diese Schwierigkeit hebt, ist bekannt. Die an den Elektroden abgeschiedenen Ionen können, wenn sie nicht in irgend einer Weise fortgeschafft oder neutralisirt werden, dort neue Contactkräfte entstehen lassen, die der Stromkraft entgegenwirken müssen. Sie wachsen nach Maassgabe der abgeschiedenen Ionen bis zu einer gewissen Höhe an, die von der Art der Ionen und der Beschaffenheit der Elektroden abhängt. Es ist also ganz natürlich, dass der Strom, nachdem er sich selbst dieses Hinderniss durch seine Thätigkeit geschaffen hat, nun besonderer Energie bedarf, es zu überwinden. Jene Gegenkraft heisst die Polarisationskraft, die also als contactelektromotorische Kraft an den Elektroden auftritt, und den Zustand an den Elektroden nennt man die Polarisation. Von beiden wird später ausführlich die Rede sein. Wie aber Polarisation und Elektrolyse zusammenhängen, muss bereits hier kurz dargelegt werden.

a) Kräfte bei der Elektrolyse, die Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse.

Von Helmholtz[1]) rührt folgende, die Kräfte bei der Elektrolyse betreffende Betrachtung her. Wir wissen, dass auch an den Elektroden in einer elektrolytischen Zelle sich Doppelschichten ausbilden (S. 566). Helmholtz nimmt an, dass dieses auch eintritt, wenn Ionen als solche noch nicht vorhanden sind, sondern durch Elektrolyse erst entstehen sollen. Die Molekeln selbst lagern sich dann so, dass ihr positiver Theil sich der Kathode, ihr negativer der Anode zuwendet. Es tritt Polarisirung des Elektrolyts ein, an die Kathode legen sich die Molekeln mit den Kationen an, an die Anode mit den Anionen. Nennen wir das Potential der Kathode P_K, ihre galvanische Constante (Bd. 3, 1, S. 420) G_K, das Potential des Elektrolyts in der Kationenschicht P_{EK}, die galvanische Constante daselbst G_{EK}, so wird zum Uebergang einer Elektricitätsmenge $-de$ von der Kathode zu der Kationenschicht und umgekehrt einer solchen $+de$ von der Kationenschicht zur Kathode die Arbeit erforderlich sein (Bd. 3, 1, S. 421)

$$1) \qquad dW_K = +(P_K - G_K - P_{EK} + G_{EK})de.$$

[1]) Wiedem. Ann. 11, 752.

Die G sind dabei moleculare Arbeiten, insbesondere wird G_{EK} auch von der Kraft abhängen, mit der Kationen und Anionen in der Molekel an einander gebunden sind. So lange die Grösse dW positiv ist, „wird der Uebergang nicht erfolgen, wohl aber, wenn sie negativ zu werden anfängt". Gleicher Weise haben wir an der Anode

2) $$dW_A = -(P_A - G_A - P_{EA} + G_{EA})de$$

als zu leistende Arbeit für den Uebergang der Elektricitäten an dieser Anode.

In den Elektrolyten mit fertigen Ionen bilden sich die Doppelschichten sofort nach Einführung der Elektroden, auch wenn der Strom nicht geschlossen ist. Hier bedarf es einer solchen molecularen Uebergangsarbeit nicht und wir haben also

3) $$P_K - G_K - P_{EK} + G_{EK} = 0, \quad P_A - G_A - P_{EA} + G_{EA} = 0.$$

In anderen Elektrolyten, die erst durch die Stromwirkung ionisirt werden sollen, muss der Werth der Potentialdifferenzen $P_K - P_{EK}$ und $P_A - P_{EA}$ so weit steigen, bis die Arbeiten dW_K und dW_A ebenfalls Null werden, und dann kann die Lösung der Kationen von den Anionen beginnen und so der Strom einsetzen. Indem wir Wirkung und Gegenwirkung als sich immer ausgleichend ansehen, werden also die Gleichungen unter 3) auch hier bestehen. Sie geben von einander abgezogen

4) $$(P_K - P_A - G_K + G_A) - (P_{EK} - P_{EA}) + (G_{EK} - G_{EA}) = 0.$$

Hierin ist nun nach dem Ohm'schen Gesetz

5) $$P_K - P_A - G_K + G_A = E - iW$$

6) $$P_{EK} - P_{EA} = iw,$$

wenn E eine äussere elektromotorische Kraft, i die Stromstärke, w den Widerstand der Zelle, W denjenigen des übrigen Stromkreises bedeutet. Also haben wir

7) $$i(W + w) = E - (G_{EA} - G_{EK}).$$

Auf diese letztere Gleichung kommen wir zurück in der Theorie der Polarisation. Hier ist die Hauptsache, das Bestehen der Beziehungen unter 3), wenn ein Strom ein Elektrolyt soll durchsetzen können. Die Grössen G_K, G_A rühren zwar her von molecularen Kräften, nämlich den Anziehungen der Molekeln der Elektroden auf die Elektricitäten, die Grössen G_{EK} und G_{EA} enthalten aber auch Arbeiten zur molecularen Trennung der Ionen in den Molekeln, also zur Elektrolyse, der elektrolytischen Zersetzung. Bei Elektrolyten mit fertigen Ionen fehlen diese letzteren Arbeiten, besser sie sind schon vorher gethan, G_{EK} und G_{EA} sind dann Grössen derselben Art wie G_K und G_A. Im Laufe des Stromes aber können diese Arbeiten wieder erforderlich werden, dann ändern sich die G_{EK} und G_{EA} und mögen stetig anwachsen.

Die Grundgesetze der Elektrolyse verdanken wir bekanntlich Faraday. Sie sind als solche sehr einfach. Da sie aber nur über die quantitativen Ergebnisse der Elektrolyse Auskunft ertheilen, lassen sie hinsichtlich des Vorganges alles unentschieden, und so kennen wir den Vorgang selbst nur in einigen sehr wenigen Fällen. In welcher Unsicherheit wir uns schon hinsichtlich der Ionen befinden, ist bereits eingehend dargelegt (Abschn. 98 a und c). Aber oft kaum zu überwindende Schwierigkeiten erwachsen aus den vielen Nebenvorgängen, welche die Elektrolyse begleiten und die den eigentlichen Vorgang mitunter derartig überwuchern, dass er in ihnen fast verschwindet. Namentlich betrifft dieses die Anionen und den Vorgang an der Anode. Aber auch die Kationen und der Vorgang an der Kathode unterliegen unter Umständen vielfachen Angriffen und Umwandlungen. Ich verweise zunächst auf die S. 571 ff. beigebrachten Beispiele und füge hier noch einige weitere hinzu.

Schwefelsäure in Wasser zerfällt wahrscheinlich zunächst in $H^{\cdot}$ und HSO_4'. Der Wasserstoff H scheidet sich in der That als $^1/_2 H_2$ an der Kathode ab, wenn er nicht in der Flüssigkeit absorbirt oder in der Kathode occludirt wird, was beides stattfinden kann und auch stattfindet. HSO_4 setzt sich zu einem Theile mit Wasser zu Schwefelsäure und Sauerstoff um, nach der Formel

$$2\,HSO_4 + H_2O = 2\,H_2SO_4 + O.$$

Zum anderen Theile bildet sich durch Selbstbindung aus HSO_4 auch Ueberschwefelsäure nach der Formel

$$HSO_4 + HSO_4 = H_2S_2O_8.$$

Die Ueberschwefelsäure ihrerseits kann sich bei zu hoher Concentration nicht halten und zerfällt unter der Einwirkung des Wassers in Schwefelsäure und Wasserstoffsuperoxyd gemäss

$$H_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + H_2O_2.$$

Andererseits geht auch der im ersten Nebenvorgang entstandene Sauerstoff zum Theil in Ozon über. Und so haben wir an der Anode an Stelle des einfachen Ion HSO_4 die fünf ganz anderen Stoffe: Sauerstoff, Ozon, Schwefelsäure, Ueberschwefelsäure, Wasserstoffsuperoxyd.

Würde nur der erste Nebenvorgang stattfinden, so entwiche an der Anode $^1/_4 O_2$, nämlich in zu $^1/_2 H_2$ elektrisch äquivalenter Menge, als wenn nicht H_2SO_4, sondern H_2O elektrolysirt wäre. Die weiteren Nebenvorgänge aber beanspruchen jeder für sich einen Theil dieses Sauerstoffs, und so findet sich ein Theil im Ozon, ein zweiter in der Ueberschwefelsäure, ein dritter im Wasserstoffsuperoxyd. Herr Richarz[1]) giebt folgende Zusammenstellung über diese gebundenen

[1]) Wiedem. Ann. **24**, 183 (1885); **31**, 912 (1887).

Theile Sauerstoff in Prozenten der erwarteten eigentlichen, dem $^1/_2 H_2$ äquivalenten Sauerstoffmenge bei 0° C.

Procente H_2SO_4 in Wasser	Sauerstoff gebunden an		
	O_2	$H_2S_2O_8$	H_2O_2
10,1	0,11	0,62	0
19,8	0,18	6,79	0
28,3	0,11	16,25	0
39,5	0,10	22,01	0
50,7	0,15	18,76	0
60,0	0,06	4,85	2,54
69,4	0,05	3,49	3,43
77,6	0,07	2,55	4,17
89,4	0,07	1,21	2,61

Mit steigender Concentration der Schwefelsäure nimmt die Ueberschwefelsäure erst zu, dann wieder zu Gunsten des Wasserstoffsuperoxydes ab. Im Einzelnen sind die Vorgänge noch durch die Stromdichte bestimmt, die Menge secundär gebildeter Ueberschwefelsäure und entstehenden Ozons wächst mit dieser Stromdichte. In einem Falle sank die Menge Ozon auf den zehnten, die Menge Ueberschwefelsäure auf den vierten Theil, als die Stromdichte auf den dritten Theil verringert wurde. Bei ganz schwachen Säuren trat die Erscheinung der Elektrolyse fast rein auf. Auch hängen die Verhältnisse der einzelnen Nebenvorgänge zu einander von der Zeit ab; so bereicherte sich Wasserstoffsuperoxyd auf Kosten der Ueberschwefelsäure ständig, wenigstens bei Concentrationen der Lösung über 40 Proc.

Ein anderes Beispiel[1]) bietet die Elektrolyse des Kaliumacetats $KC_2H_3O_2$ in Wasser. Die eigentlichen Ionen sind $K^{\cdot}$ und $C_2H_3O_2'$. Wenn dem Kation K die Möglichkeit geboten wird, sich der Einwirkung des Wassers sofort zu entziehen, z. B., indem die Kathode aus Quecksilber besteht, mit dem das Kalium sich amalgamirt, so kann es als solches (aufgelöst im Quecksilber) abgeschieden werden. Anderenfalls setzt es sich mit dem Lösungsmittel um zu KHO und H, so dass H wie das Ion auftritt, während KHO in der Lösung verbleibt. Dieser Nebenvorgang findet also an der Kathode statt. An der Anode setzt sich $C_2H_3O_2$ durch Zerfall in Aethan und Kohlensäure um

$$2\,C_2H_3O_2 = C_2H_6 + 2\,CO_2,$$

oder mit dem Wasser zu Essigsäure und Sauerstoff, gemäss

$$2\,C_2H_3O_2 + H_2O = 2\,C_2H_4O_2 + O.$$

[1]) Nach Jahn, Grundzüge der Elektrochemie, 2. Aufl., S. 24 (1905).

Da die Essigsäure durch den Sauerstoff zum Theil wieder in Aethan und Kohlensäure gespalten werden kann, gemäss

$$2\,C_2H_4O_2 + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O,$$

so führt dieser Nebenvorgang auch auf den ersten zurück. Allein es kann auch Essigsäure durch Sauerstoff in Kohlensäure und Wasser zerlegt werden, da auch ist

$$C_2H_4O_2 + 4\,O = 2\,CO_2 + 2\,H_2O,$$

und so hätten wir statt des Anion $C_2H_3O_2$ zu erwarten: Aethan. Essigsäure, Kohlensäure, Sauerstoff, wohl auch Ozon, Wasser. Hier, wie in dem früheren Beispiel, hängt vieles von der Stärke des angewendeten Stromes ab und auch von der Temperatur.

Salzsäure und Chloride elektrolysirt, geben an einer unangreifbaren Anode ausser Chlor noch Sauerstoff, Hypochlorit, Chlorat, Perchlorat.

Bekannt ist ferner, dass bei der Elektrolyse von Kupfersulfat in heisser, wässeriger Lösung an der Kathode statt des Kation Kupfer sich Kupferoxydul, Cu_2O, abscheidet, wenn ein schwacher Strom benutzt wird. Erhöhung der Stromstärke und Erniedrigung der Temperatur schränken diese anormale Abscheidung ein und lassen neben dem Kupferoxydul mehr und mehr Kupfer als Kation auftreten. Aus Kupferacetaten scheiden sich an der Kathode Kupfer, Kupferoxydul und Kupferoxyd zugleich ab.

Salpetersäure, in wässeriger Lösung elektrolysirt, giebt an der Kathode zunächst das Kation H. Dieses entzieht der kathodischen Salpetersäure mehr und mehr Hydroxyl, mit dem es sich zu Wasser verbindet. Von dem Rest der Salpetersäure kann zuletzt Stickstoff übrig bleiben und dieser Stickstoff vermag sich mit noch vorhandenem Wasserstoff zu Ammoniak zu verbinden, so dass an der Kathode auch letzteres erscheinen kann. An der Anode tritt das zweite Ion NO_3 auf und giebt in Umsetzung mit Wasser Salpetersäure und Sauerstoff. Auch soll eine Untersalpetersäure entstehen können [1]).

Vieles hängt selbstverständlich ab auch von dem Verhältniss der Ionen zu dem Lösungsmittel; bietet dieses ihnen keinen Anlass zu unmittelbaren Verbindungen oder Umsetzungen, so werden sie reiner zum Vorschein kommen. So scheidet sich Lithium aus Lithiumchlorid rein an der Kathode ab, wenn das Lösungsmittel Pyridin ist. Es entsteht eben dabei kein Hydroxyd. Wenn ferner Chlor unter dem Einfluss von Wasser mit diesem sich in Salzsäure und unterchlorige Säure

$$Cl_2 + H_2O = HCl + HClO$$

umsetzt [2]), so wird man sich nicht wundern, dass in Wasser die Elek-

[1]) Ihle, Zeitschr. f. physik. Chem. **19**, 572 (1896). — [2]) Jakowkin, Ibid. **29**, 613 (1899).

trolyse der Salzsäure, wie oben angegeben, auch unterchlorige Säure an der Anode erscheinen lässt, während dieses in anderen Lösungsmitteln, die in gleicher Weise auf Chlor nicht wirken, nicht der Fall zu sein braucht. Höchst wahrscheinlich — es fehlen hierüber leider hinreichende Untersuchungen — geschieht die Elektrolyse in nicht wässerigen Lösungen viel einfacher und viel reiner als in wässerigen, da Wasser, wie kein Stoff, so viel Anregung zu chemischen Umsetzungen und Nebenwirkungen bietet. Doch soll Kalium und Jodkalium in flüssigem Ammoniak (bei — 70°) elektrolysirt als Kation mit Ammoniak, in KNH_3, verbunden erscheinen. Selbstverständlich wird die Elektrolyse noch am reinsten zur Erscheinung kommen, wenn gar kein Lösungsmittel mitwirkt, also in reinen Elektrolyten. So vermag man reines Chlor elektrolytisch nur aus reinen Chloriden, wie $AgCl$, zu erhalten.

Sodann ist mitentscheidend die Natur der angewandten Elektroden. Viele Metalle vermögen gasförmige Ionen, insbesondere Wasserstoff, in ihrem Innern zu bergen, zu occludiren. Palladiumschwamm nimmt bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Druck mehr als das 850fache seines Volumen an Wasserstoff in sich auf, indem dabei auf je 1 g occludirten Wasserstoffs bei 0° C. gegen 4,64 Grammcalorien entwickelt werden. Aehnlich verhält sich Platinmohr zu Wasserstoff. Nickel absorbirt das 165fache an diesem Gase, Kupfer das 3- bis 5fache u. s. f. Von den gleichen Metallen wird auch Sauerstoff occludirt. Die Frage, ob es sich dabei um mechanische Absorption oder um Bildung von halbchemischen oder chemischen Verbindungen der Gase mit den Elektroden handelt, ist kaum in vereinzelten Fällen mit einiger Wahrscheinlichkeit gelöst [1]).

Ferner bilden gewisse Elektroden auch mit den ausgeschiedenen Ionen Legirungen oder Amalgame. Für letzteres habe ich ein Beispiel angeführt; Quecksilber als Elektrode, das sich mit fast allen Metallen amalgamirt, also Metalle als Kationen in sich löst. Legirungen entstehen an Platinelektroden, z. B. wenn Zinn oder Blei sich an einer solchen Elektrode abscheidet. Gleiches geschieht an Kathoden aus Blei, Zinn, Platin u. a. den Alkalimetallen gegenüber. Die Legirung ist mit einer Auflockerung, oft Zerstäubung, der betreffenden Kathode verbunden. Hierher gehört auch, dass aus einem Gemisch von Magnesiumsulfat und Nickelsulfat als Kation eine Nickel-Magnesiumlegirung erscheint, worüber noch zu sprechen sein wird. Chemische Umsetzungen der Elektroden mit Ionen treten naturgemäss wesentlich ein, wenn diese Elektroden Anoden sind. So können Magnesiumanoden bei der Elektrolyse Anlaß geben zur Bildung von Magnesiumsuboxyden Mg_2O oder Mg_3O_2, ebenso Silberanoden zur Bildung von Silbersuper-

[1]) Mond, Ramsay und Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 25 (1896); 25, 357 (1898).

oxyd, Wismuthanoden zu solchen von Wismuthsuperoxyd u. s. f. Dass besondere Vorgänge an Aluminiumelektroden (und Magnesiumelektroden) stattfinden, zeigt die Erscheinung des Aufleuchtens solcher Elektroden, wenn zwischen ihnen Schwefelsäure, Salzsäure, Chloride, Alkalihydroxyde, Alaun u. s. f. elektrolysirt werden. Auch an Goldelektroden muss etwas besonderes vorgehen, da diese sich vielfach mit einer lichtempfindlichen Schicht bedecken. Sehr bekannt sind die Vorgänge an Bleielektroden im Accumulator, ebenso an Kupferanoden.

Nur an Nebenvorgängen kann es liegen, wenn ein Ion an beiden Elektroden zum Vorschein kommt, wie beispielsweise mitunter Kupfer an einer Kupferanode bei der Elektrolyse von Kupfersulfat und ebenso Wasserstoff in analogen Fällen. Und Nebenvorgänge sind anzunehmen, wenn ein Elektrolyt nur nach einer Richtung einen Strom durchlässt, unipolar leitet; wie in Natronlauge zwischen einer Platin- und einer Magnesiumelektrode der Strom nur vom Platin zum Magnesium zu fliessen vermag; wie ferner in Sulfaten, Phosphaten und Oleaten des Aluminiums zwischen einer Platin- und einer Aluminiumelektrode die letztere Kathode sein muß, wenn überhaupt ein Strom durch die Lösung soll gehen können.

Mitunter erleiden Elektroden nur einen ersten Angriff durch die Lösung oder die Ionen und bleiben dann wirkungslos „passiv". Besonders bekannt ist dieses von Eisen als Anode. Ich werde hierauf und auf das Verhalten der Elektroden überhaupt noch oft zurückkommen.

Dass vielfach Produkte bei der Elektrolyse in der Lösung verbleiben, ist schon hervorgehoben, namentlich geschieht dieses, wenn sie sich in der betreffenden Lösung leicht lösen und diffundiren, oder gar mit dem Elektrolyt identisch sind. $CuSO_4$ zersetzt sich in Cu und SO_4; ist Kupfer die Anode, so geht diese in Lösung und bildet mit dem Anion SO_4 wieder $CuSO_4$, welches in der Lösung verbleibt. Andere Beispiele giebt die schon behandelte Elektrolyse von Schwefelsäure und Salpetersäure. Selbst bei ganz reinen Elektrolyten kann sich ein Ion im Elektrolyt nach Abgabe seiner Ladung lösen und so verborgen bleiben, wie Kupfer im reinen Elektrolyt Cuprochlorid, CuCl, wenn letzteres geschmolzen ist.

Wie sehr selbst in reinen Elektrolyten vieles von den besonderen Umständen abhängt, erfahren wir aus den Untersuchungen Faradays. „Chlorblei", sagt er[1]), „in einer gebogenen Röhre geschmolzen und durch Platindrähte zersetzt, giebt Blei, welches zu dem sogenannten negativen Pol übergeht, und Chlor, welches am positiven auftritt, dabei theils in Freiheit gesetzt, theils mit dem Platin verbunden wird. Das gebildete

[1]) Ostwald, Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 86, S. 90, Ziffer 539.

Platinchlorid, als löslich in Bleichlorid, ist auch der Zersetzung unterworfen, und so wird das Platin selbst allmählich durch die in Zersetzung begriffene Substanz fortgeführt und neben dem Blei am negativen Pol gefunden." Dort kann es, fügen wir hinzu, in Legirung mit Blei festgestellt werden, als wenn eine Mischung von Bleichlorid und Platinchlorid elektrolysirt wäre. Ein anderes Beispiel, gleichfalls nach Faraday, bietet Silberchlorid mit Elektroden aus Silberdraht. Chlor erscheint überhaupt nicht, sondern verbindet sich vollständig mit dem Silber des positiven Poles. Dieser Pol wird deshalb stetig aufgelöst, so dass der Draht immer weiter in das Elektrolyt getaucht werden muss. Zugleich wächst der negative Silberdraht stetig an, so dass er immer weiter aus dem Elektrolyt herausgezogen werden kann. „Der ganze Versuch schliesst nur zwei Elemente ein, Silber und Chlor, und erläutert in deutlicher Weise das Fortschreiten dieser Elemente in entgegengesetzten Richtungen, parallel dem elektrischen Strome, welcher während seiner Dauer ihren gegenseitigen Verwandtschaften eine gleichförmige allgemeine Richtung giebt."

Diese Angaben mögen einstweilen genügen darzuthun, wie verwickelt physikalisch und chemisch die Vorgänge bei der Elektrolyse sein können und auch sind, und warum auf Specialwerke über Elektrolyse, Elektrosynthese, Galvanoplastik, Elektrometallurgie und verwandtes verwiesen werden muss.

Gehen wir nun zu den Faraday'schen Gesetzen der Elektrolyse selbst über, so sind deren zwei (eigentlich drei) vorhanden.

1. Bei einem und demselben Elektrolyt wächst die zersetzte Menge proportional der Zeit und der Stromstärke. Wird die Zeit mit t, die Stromstärke mit i, die in der Zeit t_1 bis t_2 zersetzte Masse Elektrolyt mit M bezeichnet, so ist also

$$8) \qquad M = a\int_{t_1}^{t_2} i\,dt, \quad dM = a\,i\,dt$$

und für unveränderliche Stromstärke

$$9) \qquad M = a\,i(t_2 - t_1) = a\,i\,t.$$

a bedeutet die vom Strom 1 in der Zeit 1 zersetzte Menge des Elektrolyts.

2. Bei verschiedenen hinter einander geschalteten Elektrolyten zerlegt der gleiche Strom in der gleichen Zeit die gleiche Anzahl Elektrovalenzen. Dabei verstehen wir unter Elektrovalenz eines Elektrolyts die Valenz einer seiner beiden Ionenarten, des Kations oder des Anions, da diese gleiche Valenz haben müssen. Das letztere bildet eigentlich ein besonderes, drittes, Gesetz und ergiebt sich aus der absoluten elektrischen Neutralität der Elektro-

lyte. Die vom Strom i in der Zeit dt zerlegten Zahlen Molekeln der Elektrolyte nennen wir dN', dN'', dN''', . . ., die Valenzen dieser Elektrolyte ε', ε'', ε''', . . ., so hat man also

$$10_1) \qquad \varepsilon' dN' = \varepsilon'' dN'' = \varepsilon''' dN''' = \cdots$$

Es seien m', m'', m''', ... die Molekulargewichte der Elektrolyte bei der Elektrolyse, dann wird auch

$$10_2) \qquad \frac{\varepsilon'}{m'} dM' = \frac{\varepsilon''}{m''} dM'' = \frac{\varepsilon'''}{m'''} dM''' = \cdots$$

Bezeichnet man mit $a', a'', a''', \ldots$ die Werte von a für die verschiedenen Elektrolyte, so folgt hiernach wegen der Gleichung unter 8)

$$11) \qquad \frac{a' \varepsilon'}{m'} = \frac{a'' \varepsilon''}{m''} = \frac{a''' \varepsilon'''}{m'''} = \cdots,$$

also haben wir allgemein

$$12) \qquad \frac{a^{(i)}}{a^{(k)}} = \frac{\frac{m^{(i)}}{\varepsilon^{(i)}}}{\frac{m^{(k)}}{\varepsilon^{(k)}}} = \frac{m^{(i)}}{m^{(k)}} \frac{\varepsilon^{(k)}}{\varepsilon^{(i)}}.$$

Die Grössen a nennen wir das elektrochemische Aequivalent der Elektrolyte. Das zweite Gesetz von Faraday lehrt also, dass die elektrochemischen Aequivalente im geraden Verhältniss der Molekulargewichte und im umgekehrten der Valenzen der Elektrolyte stehen, also im Verhältniss der Aequivalentgewichte. Setzen wir ein Elektrolyt als Standard und bezeichnen für dieses die Grösse $\frac{a\varepsilon}{m}$ durch μ,

$$13) \qquad \frac{a\varepsilon}{m} = \mu,$$

so wird für jedes andere Elektrolyt

$$14) \qquad a' = \mu \frac{m'}{\varepsilon'}$$

und μ ist eine universelle Constante.

Wir haben von diesen Gesetzen und Beziehungen schon Gebrauch gemacht.

Zur Berechnung der elektrochemischen Aequivalente bedarf es ausser der Kenntniss des μ für ein Elektrolyt nur noch derjenigen des chemischen Molekulargewichts und der Valenz des betreffenden Elektrolyts. Ersteres kann für reine Elektrolyte immer als bekannt vorausgesetzt werden. Für Elektrolyte in Lösung freilich hängt es davon ab, ob durch die Lösung nicht eine Aenderung ihrer Constitution eingetreten ist, etwa durch Polymerisation, Hydrolyse, Umsetzungen u. s. f. Die Valenzen wiederum kennt man nur, wenn man mit den Ionen Be-

scheid weiss, in die das Elektrolyt zerfällt. Ueber alles dieses habe ich schon hinreichend gesprochen.

Wilhelm Weber fand bei Elektrolyse von Wasser, dass ein Strom, der die Stärke 1 Amp. besass, innerhalb einer Secunde die Masse

$$M = 0{,}00009375\,g$$

zersetzte. Sind die Ionen des Wassers $H_2^{\cdot\cdot}$ und O'', so hätten wir $\varepsilon = 2$, und da $m = 18$ ist, wäre

$$\mu = \frac{2 \times 0{,}00009375}{18} = 0{,}000010417.$$

Wenn dagegen H_2O zerfällt in $H^{\cdot}$ und HO' und das Erscheinen von H_2 und O_2 an den Elektroden als durch Nebenvorgänge veranlasst angesehen wird, müsste man eigentlich $\varepsilon = 1$ ansetzen. Der Widerspruch löst sich, wenn man beachtet, dass dann die Zahl M für $^1/_2 H_2O$ gelten würde, man also bei der zweiten Annahme über die Art der Ionisirung $M = 2 \times 0{,}00009375$ ansetzen muss, dann kommt wieder für μ die obige Zahl heraus.

Es empfiehlt sich, die Aequivalente auf die Ionen zu beziehen, statt auf die Elektrolyte. Sind $M^{\cdot}$, M' die hervorgebrachten Massen Ionen, $m^{\cdot}$, m' deren Molekulargewichte, so wird

15) $$M^{\cdot} = \frac{m^{\cdot}}{m} M,$$

16) $$M' = \frac{m'}{m} M.$$

Bei Zerlegung in $H_2^{\cdot\cdot}$ und O'' wäre zu setzen $m^{\cdot} = 2$, $m' = 16$, $\varepsilon = 2$, bei solcher in $H^{\cdot}$ und HO' dagegen $m^{\cdot} = 1$, $m' = 17$, $\varepsilon = 1$.

Am sichersten bestimmt ist das elektrochemische Aequivalent des Silbers aus Silbernitrat. Silber ist einwertig und hat das Molekulargewicht 107,92, wenn dasjenige des Sauerstoffs mit 16 angesetzt wird. Jenes Aequivalent beträgt nach der Zusammenstellung auf S. 648, wenn 1 Amp. als Stromeinheit, eine Secunde als Zeiteinheit gewählt wird, 0,001118 g. Hiernach wäre (S. 649)

17) $$\mu = 1036 \times 10^{-8}.$$

Ein Strom von der Stärke 1 Amp. scheidet also in der Secunde von jedem beliebigen Ion 1036×10^{-8} einwertige Molekeln an einer Elektrode ab. Allgemein bekommen wir dann für die Mengen

18) $$a^{\cdot} = 1036 \frac{m^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot}} \times 10^{-8}\,g, \quad a' = 1036 \frac{m'}{\varepsilon'} \times 10^{-8}\,g.$$

Zerfällt eine Molekel des Elektrolyts in $\nu^{\cdot}$ positive und ν' negative Ionen mit den Valenzen $\varepsilon^{\cdot}$, ε', so hat man für das elektrochemische Aequivalent a des Elektrolyts selbst, indem

$$\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot} = \nu'\varepsilon' = \overline{\nu\varepsilon}$$

gesetzt ist,

$$19) \quad a = \frac{\nu^{\cdot}\varepsilon^{\cdot}a^{\cdot} + \nu'\varepsilon' a'}{\overline{\nu\varepsilon}} = \frac{1}{\overline{\nu\varepsilon}}\, 1036 \times 10^{-8}\,(m^{\cdot}\nu^{\cdot} + m'\nu')$$

$$= 1036 \times 10^{-8}\,\frac{m}{\overline{\nu\varepsilon}}\,g.$$

Für Wasser folgte hieraus $a = 0{,}00009324$, nicht sehr abweichend von der oben angegebenen von Wilhelm Weber gefundenen Zahl.

Zur Zersetzung eines elektrochemischen Grammäquivalents bedarf es hiernach in einer Secunde 193050, in einer Minute 3217,5, in einer Stunde 53,625 Amp., um welchen Stoff es sich auch handele.

Eine Tabelle der chemischen Aequivalente findet der Leser in dem schon so oft benutzten Werke von F. Kohlrausch und Holborn. Die Zahlen sind mit 10^{-3} zu multipliciren, um sie auf Gramm als Masseneinheit zurückzuführen.

Da wir jedoch der Zahlen öfter bedürfen werden, wiederhole ich hier diese Tabelle, indem ich hervorhebe, dass alle Aequivalentgewichte mit dem Aequivalentgewicht für Sauerstoff gleich 16 berechnet sind. Mit X ist ein Ion bezeichnet, dem das Aequivalentgewicht 1 zukäme. Ein solches ist nicht bekannt, es entspricht aber sehr angenähert dem Wasserstoff.

Kationen	$\frac{m}{\varepsilon}$	$10^{+7}\,a$	Anionen	$\frac{m}{\varepsilon}$	$10^{+7}\,a$
X	1	103,6	Cl	35,45	3 673
H	1,008	104,4	Ba	79,96	8 283
K	39,14	4 055	J	126,86	13 142
Na	23,05	2 388	Fl	19,05	1 973
Li	7,03	728,3	HO	17,01	1 762
Ag	107,92	11 180	CN	26,04	2 698
NH_4	18,07	1 872	NO_3	62,04	6 427
$\frac{1}{2}$ Ba	68,70	7 117	ClO_3	83,45	8 645
$\frac{1}{2}$ Sr	43,81	4 539	BrO_3	127,96	13 256
$\frac{1}{2}$ Ca	20,02	2 074	JO_3	174,86	18 115
$\frac{1}{2}$ Mg	12,17	1 261	CHO_2	45,01	4 663
$\frac{1}{2}$ Zn	32,7	3 388	$C_2H_3O_2$	59,02	6 114
$\frac{1}{2}$ Cd	56,05	5 807	$\frac{1}{2}$ O	8,00	828,8
$\frac{1}{2}$ Cu	31,8	3 294	$\frac{1}{2}$ S	16,03	1 661
$\frac{1}{2}$ Fe	28,01	2 902	$\frac{1}{2}SO_4$	48,03	4 976
$\frac{1}{2}$ Mn	27,5	2 849	$\frac{1}{2}CrO_4$	58,07	6 016
$\frac{1}{2}$ Ni	29,35	3 041	$\frac{1}{2}CO_3$	30,00	3 108
$\frac{1}{2}$ Pb	103,46	10 718	$\frac{1}{2}C_2O_4$	44,00	4 558
$\frac{1}{2}$ Cr	26,07	2 701	$\frac{1}{2}SiO_3$	38,20	3 957

Die Faraday'schen Gesetze haben sich in der Erfahrung bis jetzt noch immer bestätigt gefunden. Als Beispiel führe ich ein von Faraday selbst mitgetheiltes an. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass verdünnte Schwefelsäure (1 Maasstheil H_2SO_4 und 30 Maasstheile H_2O) als solche auf besonders amalgamirtes Zink nicht einwirkt, zersetzte er diese Säure (Faraday spricht nur vom Wasser, der Vorgang verlief auch so, wie wenn nur das Wasser zersetzt würde) zwischen einer Zinkanode und einer Platinkathode. Die an letzterer aufgefangene Menge Wasserstoff, auf mittlere Temperatur und mittleren Druck umgerechnet, betrug 12,15453 Cubikzoll. Rechnet man dazu dasselbe Volumen Sauerstoff, welches zu dem Zink als Anode gegangen sein muss, so bekommt man 18,232 Cubikzoll Knallgas. Dieses Volumen Knallgas bedeutete nach besonderen Bestimmungen 2,3536 Grain, und soviel ist also an Wasser zersetzt worden. Nun aber hatte der Sauerstoff das Zink oxydirt und in die Lösung übergeführt. Es fand sich, dass die Platte 8,45 Grain an Gewicht verloren hatte. Und diese Menge verhält sich zu der des zersetzten Wassers wie 32,31 zu 9. „Nimmt man nun 9 zur Aequivalentzahl des Wassers, so ist 32,5 die Aequivalentzahl des Zinks; eine hinreichend nahe Uebereinstimmung, um zu zeigen, was in der That nicht anders sein konnte, dass für ein Aequivalent oxydirten Zinks ein Aequivalent Wasser zersetzt sein musste."

Ein zweites Beispiel bildet die oben schon mitgetheilte Vergleichung der für das elektrochemische Aequivalent des Wassers aus dem elektrochemischen Aequivalent des Silbers berechneten Zahl mit der von Wilhelm Weber durch unmittelbare Beobachtung gefundenen. Diesem letzteren Beispiel entspricht das für Kupfer ermittelte. Theoretisch sollte das elektrochemische Aequivalent des einwerthigen Silbers zu dem des zweiwerthigen Kupfers sich verhalten wie 107,92 zu $^1/_2$ 63,604, also wie 3,3938 zu 1. Gefunden wurde:

Rayleigh	3,406
Gray	3,4013
Shaw	3,3998
Richards, Collins, Heimrod	3,3940
Stas, Richards (chemisch)	3,3938

Die letztere Zahl ist eben die aus den chemisch bestimmten Moleculargewichten berechnete.

Im Grunde genommen dient alles, was früher so eingehend über die Leitfähigkeit der Elektrolyte gesagt ist, zur Bestätigung der Faraday'schen Gesetze, denn die Anschauung von dieser Leitfähigkeit, sowie die Regeln für ihre Berechnung beruhen eben auf diesen Faraday'schen Gesetzen. Gleichwohl stelle ich bei der so ausserordentlichen Bedeutung dieser Gesetze noch einige Zahlen zusammen, um sie noch

weiter zu verdeutlichen. Für das erste Gesetz mögen Ergebnisse über Silberabscheidung dienen. Buff[1]) fand

Zeit in Minuten	Relative Stromstärke	Silbermenge in Milligramm		
		Beobachtet	Berechnet	Differenz
2934	1	63,1	63,1	0
1510	2	63,3	63,4	— 0,1
960	3,7	76,55	76,9	— 0,35
83	40,5	72,3	72,4	— 0,1

Die Differenzen sind sämmtlich gleichen Zeichens, man hätte ihnen durch geringe Aenderung der Proportionalitätsconstante wechselnde Zeichen geben können.

Sodann erwähne ich die sehr eingehenden Untersuchungen der Herren Th. W. Richards und G. W. Heimrod[2]):

Zwei hinter einander geschaltete Silbervoltameter (Coulometer) mit gleichem Elektrolyt, 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser, ergaben stets die gleiche abgeschiedene Silbermenge. Diese Menge schwankte in neun Versuchen zwischen etwa 1,65 und 2,70 g. Die Differenzen zwischen den Angaben der beiden Voltameter betrugen nur zwischen 0,02 und 0,20 mg, im Durchschnitt 0,09 mg = 0,004 Proc.

In einem weiteren Versuche wurde ein gewöhnliches Voltameter mit einem anderen verglichen, dessen Anode ein Zinkstab in einer Zinknitratlösung bildete, während die Kathode, Platin, von Silbernitratlösung umgeben war; eine poröse Zelle trennte die beiden Lösungen. Die Angaben der beiden Voltameter wichen von einander kaum um 0,001 Proc. ab. Also das Material der Anode kam nicht in Betracht.

Auch die Form einer Elektrode zeigte sich als nicht von Belang. Wurde die Kathode statt als Streifen oder Gefäss aus Platin, als Platinnetz, hergestellt, so änderte sich nichts in den Angaben des Voltameters.

Fremdstoffe an der Kathode sind gleichfalls ohne Einfluss. Einem Voltameter mit Silbernitrat, $AgNO_3$, wurde bis zur Sättigung Silbernitrit, $AgNO_2$, beigefügt. Die abgeschiedene Silbermenge änderte sich nur wenig, sie wuchs in zwei Versuchen um 0,07 Proc. In anderen Fällen waren die Fremdstoffe Silberoxyd, Ag_2O. und Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2. Auch hier wirkten diese Stoffe durchschnittlich im Sinne einer Vermehrung der abgeschiedenen Silbermenge, jedoch kaum um 0,03 bis 0,07 Proc.

Zuletzt wurde noch das von den Verfassern construirte „Zellvoltameter" mit solchen Apparaten von anderen Forschern (Rayleigh, Patterson und Guthe) verglichen. Ihr Voltameter ergab durchschnitt-

[1]) Liebigs Ann. 85, 1 (1853). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 41, 302 (1902).

lich weniger Silberniederschlag. Die Differenz fand sich abermals als nicht bedeutend, gegen das Rayleigh'sche nur 0,05 Proc., gegen das Patterson-Guthe'sche 0,11 Proc.

Der Silberniederschlag erwies sich immer als sehr rein, denn durch Glühen bis zu Rothgluth trat nur ein Verlust ein von durchschnittlich 0,02 Proc.

In einer späteren Arbeit eines der Genannten, Th. W. Richards mit Herrn W. N. Stull[1]), ist auch der Einfluss der Temperatur untersucht. Es wurden Bestimmungen bei 20° und bei 260° C. ausgeführt. Das Voltameter bei 20° C. enthielt Silbernitrat, das bei 260° C. Silbernitrat in Alkalinitraten. Hier sind die Ergebnisse:

Abgeschiedene Silbermenge		Differenz in Proc.
bei 20° C. g	bei 260° C. g	
1,149 16	1,149 19	+ 0,003
1,121 85	1,121 95	+ 0,009
1,101 98	1,102 00	+ 0,002

Die Temperatur übt also keinen Einfluss, denn wenn auch die Differenzen gleiche Zeichen haben, sind sie doch zu geringfügig.

Für die Unabhängigkeit vom Lösungsmittel sprechen schon die Ergebnisse der eben mitgetheilten Untersuchungen. Andere Prüfungen rühren von Herrn Kahlenberg[2]) her. Verglichen wurden Silbervoltameter mit Silbernitrat, in Wasser gelöst und in organischen Lösungsmitteln. Die ausgeschiedenen Silbermengen waren:

$AgNO_3$ in	Ag g	$AgNO_3$ in	Ag g	Differenzen
Wasser .	0,3849	Pyridin . .	0,3827	+ 0,0022 g = + 0,006 Proc.
„ .	0,7836	„ . .	0,7819	+ 0,0017 „ = + 0,002 „
„ .	0,1788	Anilin . .	0,1780	+ 0,0008 „ = + 0,005 „
„ .	0,1612	Benzonitril	0,1603	+ 0,0009 „ = + 0,006 „
„ .	0,2501	Chinolin .	0,2452	− 0,0051 „ = − 0,020 „

Die Differenzen kommen kaum in Betracht.

Mitunter ist es, wegen der vielen physikalischen und chemischen Nebenvorgänge, auf die schon hingewiesen ist (S. 798), recht schwer, die Richtigkeit der Faraday'schen Gesetze zu erkennen. Diffusion

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 42, 621 (1903). — [2]) Journ. of phys. chem. 4, 349 (1900).

der entladenen Ionen in das Elektrolyt und dadurch vermittelte Absorption im Elektrolyt oder Wiedervereinigung zum Elektrolyt, Verdampfung in die Atmosphäre, Occlusion in den Elektroden oder chemische Verbindung mit den Elektroden u. s. f., lassen die Ausbeute an elektrolytischen Producten immer geringer erscheinen als den Faraday'schen Gesetzen entspricht. Alle Umstände, die jene Vorgänge begünstigen, setzen die Ausbeute herab. Dazu gehören besonders Temperaturerhöhung und Aneinanderrücken der Elektroden. Herr A. Helfenstein[1]) hat darüber sehr eingehende Untersuchungen an den reinen Elektrolyten

$$PbCl_2,\ PbBr_2,\ PbJ_2,\ ZnCl_2,\ SnCl_2,\ CdCl_2,\ BiCl_3,\ AgCl$$

angestellt, die sich auf die Metallausbeute an der Kathode erstreckten. So fand er, um nur einige Beispiele anzuführen, für Bleichlorid

Temperatur ° C.:	540	600	700	800	900	956 (Siedepunkt)
Ausbeute an Blei:	96,3	92,9	87,6	65,9	38,0	0,00 Proc. des Sollbetrages.

Man sieht, wie ausserordentlich die Ausbeute mit steigender Temperatur fällt. Beim Siedepunkte des Elektrolyts ist sie Null, wahrscheinlich weil alles Blei verdunstet. Aehnlich verhält es sich nach G. Auerbach[2]) mit der Ausbeute an Chlor an der Anode. Nimmt man selbst die höchst erreichte Ausbeute — sie tritt für Bleichlorid nach etwa 50 bis 100 Minuten nach Beginn der Elektrolyse ein —, so findet sich

Temperatur ° C:	540	600	700	800	900	
Ausbeute an Chlor:	93,0	84,5	73,6	59,4	16,3	Proc. des Sollbetrages.

Verstärkung des Stromes hob die Ausbeute, ebenso Auseinanderziehen der Elektroden. So stieg die Ausbeute an Blei aus Bleichlorid bei 540° C. von 87,7 auf 97,3 Proc., wenn die Stromstärke von 0,5 zu 3,0 Amp. anwuchs, bei 800° C. gar von 42,4 auf 72,6 Proc. Aber bei der Siedetemperatur blieb die Ausbeute auch für $i = 3{,}0$ Amp. Null. Wuchs ferner bei 600° C. der Abstand der Elektroden von 1,5 auf 60 mm an, so stieg die Bleiausbeute von 77,5 auf 87,5 Proc. Und gleiches gilt für das Anion Chlor.

Hier war also absichtlich nichts gethan, die Nebenvorgänge einzuschränken. Sobald jedoch die Einrichtungen so getroffen wurden, dass diese Nebenvorgänge ganz oder fast ganz unmöglich wurden — wegen der Methoden dazu ist auf die Abhandlungen zu verweisen —, zeigten sich die Faradayschen Gesetze als durchaus gültig. Ich führe zwei Beispiele an, eines für die Kation (Blei-)ausbeute nach Herrn A. Helfenstein, das andere für die Anion (Chlor-)ausbeute nach Herrn G. Auerbach. Die Temperatur betrug 520 bis 540° C.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 23, 254 (1900). — [2]) Ibid. 28, 1 (1900).

Stromstärke	Bleiausbeute Proc.	Stromstärke	Nach Minuten	Chlorausbeute Proc.
0,5	99,86	1,0	25	98,2
0,8	99,90		41	99,3
1,0	99,94		57	99,1
1,0	100,01			
1,0	99,97			
1,0	99,98			

Gegenwärtig zählt man die Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse zu den bestbegründeten Naturgesetzen, gleich den Grundgesetzen der Chemie.

Nach einer Richtung hat sich eine Annahme von Faraday nicht bestätigt, nämlich, dass nur flüssige Stoffe Elektrolyte sind, also nur geschmolzene oder Stoffe in Lösung. Aus den Angaben auf S. 529 erhellt, dass reine Elektrolyte weit unterhalb ihrer Schmelztemperatur bereits leiten, also Ionen haben müssen, die zu wandern vermögen und sich an den Elektroden entladen.

Wenn an einer Elektrode mehrere Ionen abgeschieden werden, so ergänzen sich ihre Mengen immer zu einer elektrochemischen Molekel. Sind also die an einer Elektrode (Kathode oder Anode) thatsächlich abgeschiedenen Molekelnzahlen N_1, N_2, N_3, ..., N_k, so haben wir, wenn die ε_1, ε_2, ε_3, ..., ε_k die Werthigkeiten der betreffenden Ionen feststellen, für Stromeinheit und Zeiteinheit

$$20) \quad \varepsilon_1 N_1 + \varepsilon_2 N_2 + \varepsilon_3 N_3 + \cdots + \varepsilon_k N_k = \mu = 1036 \times 10^{-8},$$

und wenn die abgeschiedenen Mengen (Massen) mit M_1, M_2, M_3, ..., M_k bezeichnet werden,

$$21) \quad \varepsilon_1 \frac{M_1}{m_1} + \varepsilon_2 \frac{M_2}{m_2} + \varepsilon_3 \frac{M_3}{m_3} + \cdots + \varepsilon_k \frac{M_k}{m_k} = \mu = 1036 \times 10^{-8}.$$

So erscheint bei der Elektrolyse von Zinksulfat in Wasser an der Kathode immer neben Zink auch Wasserstoff. Eine Ampèresecunde sollte von Zink allein 0,0003388 *g* abscheiden (siehe Tabelle S. 806). Haben wir in einem Falle nur 0,0003 *g* erhalten, so wird, da Zink in Zinksulfat zweiwerthig und *m* gleich 65,4 ist, die Menge des ersetzenden Wasserstoffs

$$M_2 = 1{,}008\left(1036 \times 10^{-8} - \frac{0{,}0003 \times 2}{65{,}4}\right) = 0{,}000001\,22\ \text{g}.$$

Anders ist es selbstverständlich, wenn durch den gleichen Strom Ionen in verschiedenen Zellen hinter einander abgeschieden werden. Alsdann erscheint an jeder Elektrode die äquivalente Menge, z. B. in vier Zellen für 96 540 Ampèresecunden, an den Kathoden 1,008 g

Wasserstoff (aus Salzsäure), 107,92 g Silber, 29,4 g Nickel (aus Nickelchlorid), 29,75 g Zinn (aus Zinnammoniumoxalat). An der ersten und dritten Anode haben wir je 35,4 g Chlor, an der zweiten und vierten je 8 g Sauerstoff. Gleiches gilt allgemein, so oft elektrolytische Abscheidungen unabhängig von einander vor sich gehen, nicht Ionen sich substituiren.

Von den Elektricitätsmengen, welche die Ionen mit sich führen, ist bereits gesprochen (S. 648). Auch auf ihre ungeheure Grösse, 96540 Coulombs (26,86 Ampèrestunden) für 1 Grammäquivalent Ion, ist hingewiesen. In letzterer Hinsicht ist aber nicht ohne Interesse, was Faraday selbst darüber sagt. Demnach erfordert die Zersetzung von etwa 65 mg Wasser soviel Elektricität, als in einem „sehr kräftigen Blitz" enthalten ist, und in anderer Vergleichung, als 800000 Entladungen einer Leydener Batterie, die durch 30 Umdrehungen einer sehr grossen und kräftigen Scheibenmaschine geladen worden ist. Er fügt hinzu, dass er sich fast scheue, ein so grosses Verhältniss anzugeben. Da nach Faradays' Ansicht, die ja allgemein angenommen ist, die Elektricitätsmenge, welche den Körpertheilchen eigen ist, gleich ist der Elektricitätsmenge, welche zur Zersetzung dieser Körpertheilchen erfordert wird, so geben die letzteren Zahlen auch einen Begriff von den Ladungen der Ionen. Wir nehmen bekanntlich als Ladung eines Grammäquivalents eines einwerthigen Ion an 96540 Coulombs (S. 648).

Kennzeichnend für die Elektrolyse ist, wie schon hervorgehoben, dass, abgesehen von Nebenvorgängen, die sich unter Umständen auch in das Innere des Elektrolyts verbreiten können, die eigentlich elektrolytischen Vorgänge nur an den Elektroden (besser Berührungsflächen) zur Erscheinung kommen, das Innere des Elektrolyts aber chemisch unberührt bleibt und nur Concentrationsänderungen erfährt. Gleichwohl kann man auch jetzt noch von einem Wandern der Ionen nach der einen und nach der anderen Seite im Sinne der Theorie der Stromleitung sprechen, denn treten in ein Durchschnittselement ebenso viele Ionen einer Art von der einen Seite ein, als zugleich von Ionen gleicher Art nach der anderen Seite austreten, so bleibt alles scheinbar ungeändert, ob das Wandern geschieht, um sich mit entgegenkommenden Ionen entgegengesetzter Art zu verbinden oder nicht. Wir können also von der Stromleitung mittelst wirklicher Elektrolyse in derselben Weise sprechen, wie von der mittelst schon vorhanden gewesener Ionen. Es besteht an sich gar kein Unterschied, im Innern des Elektrolyts überhaupt keiner, an den Elektroden nur ein solcher in den Energien, da dort ja die Trennung der Ionen auch jetzt aufrecht erhalten bleibt, nicht durch Wiedervereinigung mit Gegenionen compensirt werden kann, indem eben das Elektrolyt unterbrochen ist.

Das gilt, so lange das Elektrolyt keine Unstetigkeiten enthält. Besteht jedoch eine solche Unstetigkeit, so können an ihr noch besondere Erscheinungen auftreten. Der einfachste Fall ist der, daß das Elektrolyt zwischen verschiedenen Lösungsmitteln verteilt ist, die getrennte Schichten bilden. Die Contactflächen zwischen ihnen sind solche Unstetigkeitsflächen. Die Herren Nernst und Riesenfeld[1]) haben diesen Fall einer theoretischen Untersuchung unterzogen, zu der dann letzterer das experimentelle Material geliefert hat. Sind ε_1', ε_2' die Kationüberführungszahlen des Elektrolyts in zwei an einander grenzenden Lösungsmitteln, so erhält das zweite Mittel für je 96540 Coulombs Elektricität in der Zeiteinheit $\varepsilon_1' - \varepsilon_2'$ mehr Kationen und $(1 - \varepsilon_1') - (1 - \varepsilon_2') = -(\varepsilon_1' - \varepsilon_2')$ mehr Anionen als es an das erste Mittel abgiebt. Es reichert sich also in gleicher Weise an Kationen und Anionen an und der Erfolg ist so geartet, als wenn das Elektrolyt aus dem ersten Lösungsmittel in das zweite hinüberdiffundirte. Frei werden also Ionen allerdings nicht, es handelt sich auch jetzt nur um Concentrationsänderungen, aber von Mittel zu Mittel. Die Genannten setzen

$$22) \quad i(\varepsilon_1' - \varepsilon_2')\,96540 = -q\left[D_1\left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=0} + D_2\left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=0}\right],$$

woselbst i die Stromstärke, q den Querschnitt, D_1, D_2 die Diffusionscoëfficienten, c_1, c_2 die Concentrationen des Elektrolyts für das erste oder zweite Lösungsmittel bedeuten, und $x = 0$ die Lage der Grenzfläche zwischen den Lösungsmitteln feststellen soll. In hinreichender Entfernung von der Grenzfläche, wir sagen für $x = \infty$, muss sein

$$23_1) \quad \left(\frac{\partial c_1}{\partial x}\right)_{x=\infty} = 0, \quad \left(\frac{\partial c_2}{\partial x}\right)_{x=\infty} = 0.$$

Ferner haben wir an der Grenzfläche selbst nach dem Nernst'schen Vertheilungsgesetz (Bd. 3, 1, S. 122)

$$24) \quad \frac{(c_1)_{x=0}}{(c_2)_{x=0}} = K,$$

wenn K der Vertheilungscoëfficient des Elektrolyts zwischen den beiden Lösungsmitteln bedeutet. Es ist nun (Bd. 2, S. 104)

$$25) \quad \frac{\partial c_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 c_1}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial c_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 c_2}{\partial x^2},$$

also indem

$$26) \quad D_1 \frac{\partial c_1}{\partial x} = -m_1, \qquad D_2 \frac{\partial c_2}{\partial x} = -m_2$$

gesetzt wird, auch

$$27) \quad \frac{\partial m_1}{\partial t} = D_1 \frac{\partial^2 m_1}{\partial x^2}, \qquad \frac{\partial m_2}{\partial t} = D_2 \frac{\partial^2 m_2}{\partial x^2}$$

---

[1]) Ann. d. Phys. 8, 600 (1902).

mit den Bedingungen

$23_2)$ $$(m_1)_{x=\infty} = 0, \quad (m_2)_{x=\infty} = 0.$$

Das Integral für eines der m ist

28) $$m = \frac{(m)_{x=0}}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta,$$

also

$29_1)$ $$c - (c)_{x=\infty} = \frac{(m)_{x=0}}{D\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} d\xi \int_{\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta,$$

woraus durch partielle Integration folgt

$29_2)$ $$c - (c)_{x=\infty} = + \frac{(m)_{x=0}}{D\sqrt{\pi}} \left[\left(\xi \int_{\frac{\xi}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta \right)_{\xi=x}^{\infty} + \frac{1}{2\sqrt{Dt}} \int_x^{\infty} \xi\, e^{-\frac{\xi^2}{4Dt}} d\xi \right]$$

oder

$29_3)$ $$c - (c)_{x=x} = - \frac{(m)_{x=0}}{D\sqrt{\pi}} \left(x \int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2} d\zeta - \sqrt{Dt}\, e^{-\frac{x^2}{4Dt}} \right).$$

Die Gleichung gilt für jedes der beiden Mittel und auch an der Grenzfläche, somit

30) $$\begin{cases} (c_1)_{x=0} - (c_1)_{x=\infty} = (m_1)_{x=0} \sqrt{\dfrac{t}{D_1 \pi}}, \\ (c_2)_{x=0} - (c_2)_{x=\infty} = (m_2)_{x=0} \sqrt{\dfrac{t}{D_2 \pi}}. \end{cases}$$

Die Herren Nernst und Riesenfeld setzen die Vertheilungsgleichung unter 24) in der Grenzfläche auch für die unendlich fernen entsprechenden Querschnitte als gültig voraus. Das ist nicht recht klar, denn da sie zugleich dort die Concentrationen als von der Zeit unabhängig ansehen, können diese eigentlich beliebig angenommen und gegen einander verändert werden, das Vertheilungsverhältniss braucht für sie gar nicht zu bestehen. Im Grunde gilt dieses Verhältniss überhaupt nur für vollendete Diffusion und durchschnittliche Concentration in jedem der Lösungsmittel. Die Annahme

31) $$\frac{(c_1)_{x=\infty}}{(c_2)_{x=\infty}} = K$$

zieht sofort die zweite Annahme nach sich, dass die Concentrationen überall, auch an der Grenzschicht, von der Zeit unabhängig sind. Es

dürften also die weiteren Auseinandersetzungen der Genannten nicht ohne Widerspruch sein. Aus 24) und 31) entnehmen sie

$$32) \qquad \frac{(c_1)_{x=0} - (c_1)_{x=\infty}}{(c_2)_{x=0} - (c_2)_{x=\infty}} = K,$$

worin schon die Unabhängigkeit von der Zeit enthalten ist, und weiter nach 30)

$$33) \qquad \frac{(m_1)_{x=0}}{(m_2)_{x=0}} = K\sqrt{\frac{D_1}{D_2}},$$

das Verhältniss der beiden übergehenden Elektrolytmengen wäre von der Zeit unabhängig. Diese Annahme machen sie übrigens von vornherein, sie ist aber, wie man sieht, nicht, wie sie meinen, durch die mitgetheilte Rechnung bestätigt. Die Gleichung 22) geht aber über in

$$34) \qquad i(z_1' - z_2')\,96540 = q\,(m_1)_{x=0}\left(1 + \frac{1}{K}\sqrt{\frac{D_2}{D_1}}\right).^{1})$$

Wenn nun $K\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gross ist, muss nach 33) das $(m_2)_{x=0}$ klein sein, das Elektrolyt geht mit der Zeit ganz in das erste Lösungsmittel über. Hierauf haben die Genannten eine Methode begründet, die Ueberführungszahlen eines Elektrolyts in einem Lösungsmittel aus Untersuchungen an einem anderen Lösungsmittel zu bestimmen. Die Methode ist in einer Arbeit des Herrn Riesenfeld[2]) beschrieben und auf Jodkalium im Wasser (1) und Phenol (2) angewendet. Für diese ist in der That $K\sqrt{\frac{D_1}{D_2}}$ gross (gegen 30) und ausserdem zeigt sich K als von der Concentration so gut wie unabhängig. Die Elektroden werden als

---

[1]) Uebrigens bekommt man aus den Gleichungen unter 25) unmittelbar

$$35) \qquad c - (c)_{x=\infty} = [(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}]\,\frac{1}{\sqrt{\pi}}\int_{\frac{x}{2\sqrt{Dt}}}^{\infty} e^{-\zeta^2}\,d\zeta$$

Die Vergleichung mit der Formel unter 28) ergiebt

$$36) \qquad m = \frac{c - (c)_{x=\infty}}{(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}}\,m_{x=0}$$

und ferner nach den Gleichungen unter 26)

$$37) \qquad m = [(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}]\,\frac{1}{2}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}\,e^{-\frac{x^2}{4Dt}},$$

also

$$38) \qquad (m)_{x=0} = [(c)_{x=0} - (c)_{x=\infty}]\,\frac{1}{2}\sqrt{\frac{D}{\pi t}}.$$

Diese Formeln weiss ich mit den von den Herren Nernst und Riesenfeld gegebenen nicht zu vereinigen. Qualitativ aber führen sie wohl zu den gleichen Schlüssen wie die der genannten. — [2]) Ann. d. Phys. 8, 609 (1902).

in unendlicher Entfernung von der Grenzschicht befindlich angesehen, die Kathode stand im Lösungsmittel 1, nämlich Wasser. Dort beträgt also die Concentrationsabnahme in der Zeiteinheit für je 96540 Coulomb $1 - z'$. Andererseits treten in dieses Lösungsmittel $z'_2 - z'_1$ Anionen ein. Trennt man nach hinlänglich langer Elektrolyse die Kathodenlösung von dem Rest und schüttelt sie gehörig durch, so findet sich als Concentrationsabnahme $1 - z'_1 - (z'_2 - z'_1) = 1 - z'_2$. Die Analyse ergiebt dann die Grösse z'_2, also die Ueberführungszahl im zweiten Mittel, Phenol. Die Zahlen sind lehrreich, weil sie zugleich Belege für die Faraday'schen Gesetze bieten. Ausser Jodkalium wurden noch einige andere Elektrolyte untersucht. Für Jodkalium fand sich

Concentration c_1	z'_2	Dauer der Elektrolyse Stunden	z'_2	Länge der Phenolschicht cm	z'_2	Temperatur °C.	z'_2
0,21	0,193	2	0,182	3	0,193	13	0,200
0,12	0,186	2,5	0,196	7	0,182	15	0,194
0,06	0,184	3	0,195	11	0,188	20	0,188
0,03	0,200	4	0,191			22	0,170
		7	0,210			24	0,199

Die Zahlen weichen von einander verhältnissmässig wenig ab. Nur von der Temperatur scheint eine gewisse Abhängigkeit zu bestehen, indem die Zahlen mit steigender Temperatur durchschnittlich fallen. Allein das stand zu erwarten (S. 629 ff.). Folgende Zusammenstellung der Ueberführungszahlen in Phenol bezieht sich auch auf einige andere Elektrolyte:

Elektrolyt	Temperatur °C.	z'
KJ	17	0,191
KBr . . .	14	0,196
KCl . . .	15,5	0,191
LiCl . . .	15	0,229

Herr Riesenfeld macht auf die Uebereinstimmung der drei ersten Zahlen aufmerksam, die in gleicher Weise auch für Wasser als Lösungsmittel sich findet. Insgesammt aber wird der Schluss gezogen, dass die dargelegte Theorie von dem Einfluss der Grenzschichten zwischen verschiedenen Lösungsmitteln zutreffend sei. Das mag man qualitativ zugestehen. Eine quantitative Prüfung hat nicht stattgefunden.

Wenn nicht die Lösungsmittel verschieden sind, sondern die Elektrolyte, oder wenn Lösungsmittel und Elektrolyte von einander ab-

weichen, so können gleichwohl die mitgetheilten Anschauungen für jedes der Elektrolyte bestehen bleiben, sofern nicht Einwirkung dieser Elektrolyte auf einander stattfindet oder an den Grenzschichten besondere elektromotorische Kräfte auftreten. Hierauf kommen wir noch zu sprechen.

Indessen bestehen eine Reihe von Untersuchungen, welche auch eine Stoffausscheidung an der Grenze zweier Elektrolyte feststellen, und zwar sowohl wenn die Elektrolyte sich nur durch ihre Concentration in der Lösung unterscheiden als auch, wenn sie aus verschiedenen Stoffen bestehen. Ich führe die Ermittelungen des Herrn Zahn [1]) an, die auf Veranlassung des Herrn F. Kohlrausch ausgeführt sind, und sich auf eine grosse Zahl von Elektrolyten erstrecken. In den meisten Fällen konnte eine solche Ausscheidung mit Sicherheit behauptet werden, wenngleich die Natur der ausgeschiedenen Stoffe nicht festgestellt wurde. So wenn über concentrirten Lösungen von $Ca(NO_3)_2$, $Ba(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Sr(NO_3)_2$, $MgSO_4$, $MnSO_4$, $FeSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $AlK(SO_4)_2$, $MgCl_2$, $SrCl_2$, verdünnte (0,001 bis 0,0001 der concentrirten) Lösungen des gleichen Salzes geschichtet wurden, und der Strom von der concentrirten Lösung zur verdünnten ging, fand sich Ausscheidung über der Grenze zwischen den beiden Lösungen. Als Beispiel nehmen wir $CuSO_4$ als Elektrolyt. Die Concentration der verdünnten Lösung betrug 0,001 derjenigen der concentrirten, 120 Minuten nach Stromschluss zeigte sich flockige Ausscheidung 1 mm über der Grenze, ausserdem eine zweite solche Ausscheidung 5 mm über der Grenze, die in sich zusammenhing und 2 mm hoch war. Dabei ging der Strom (bei 40 Volt) von 3,3 Milliampère herab auf 0,1 Milliampère. Ausscheidungen wurden ferner beobachtet an der Grenze von verschiedenen Elektrolyten. So wenn $Cu(NO_3)_2$ über $Ca(NO_3)_2$ geschichtet war, ebenso für Uebereinanderschichtung von $Ba(NO_3)_2$ über $Cu(NO_3)_2$, von $Zn(NO_3)_2$ über $Ba(NO_3)_2$, von $Ca(NO_3)_2$ über $MnSO_4$ oder über $FeSO_4$, von $Ba(NO_3)_2$ über $MgCl_2$. Ausser der Ausscheidung wurde noch festgestellt, dass bei Durchgang des Stromes von der concentrirten Lösung zur weniger concentrirten über der Grenze alkalische Reaction eintrat, und wurde wahrscheinlich gemacht, dass bei umgekehrter Stromrichtung saure Reaction sich einfand. Diese Wirkung zeigte sich selbst bei Elektrolyten, die keine Ausscheidung gaben, wie an der Grenze verschieden concentrirter Lösungen von Silbernitrat $AgNO_3$.

Als Grund für diese Erscheinungen an der Grenze zweier Elektrolyte wurden mit F. Kohlrausch Nebenvorgänge geltend gemacht, bei denen das Lösungswasser mitwirkt, indem die Ueberzahl der in eines der Elektrolyte eintretenden Ionen dort mit dem Wasser Verbindungen eingeht, wie solche an den Elektroden bekannt sind. Indessen besteht

[1]) Wiedem. Ann. 48, 606 (1893)

die Schwierigkeit, dass die Ionen an der Grenze der Elektrolyte noch nicht entladen sind, geladene Ionen aber sich indifferent verhalten sollen. Wie dem zu begegnen ist, weiss ich nicht. Dass die etwaige Verschiedenheit der Wanderzahlen der Ionen in den verschiedenen Elektrolyten nicht zur Erklärung herangezogen werden kann, belegt Herr Zahn durch die Bemerkung, dass Chlorkalium keine oder nur äusserst geringe Abhängigkeit dieser Zahl von der Concentration aufweist und dass nach Art der Abhängigkeit dieser Zahl von der Concentration bei den Nitraten von Silber, Natrium und Kalium eine saure Reaction über der Grenze erwartet werden sollte, wenn der Strom sie von der concentrirten Lösung zur wenig concentrirten durchsetzt, während bei Chlorkalium und diesen Nitraten wie in allen anderen Fällen die alkalische Reaction sich geltend machte [1]).

b) Die Ionen und ihre Ladungen, Oxydation und Reduction.

Der Werth der elektrochemischen Aequivalente hängt ab von dem Moleculargewicht und der elektrochemischen Werthigkeit. Beide sind zu nehmen in demjenigen Zustande des betreffenden Ion, in dem dieses bei der Stromleitung sich befindet; sie hängen also ab von der augenblicklichen chemischen und physikalischen Beschaffenheit des Ion.

In Bezug auf das Moleculargewicht ist man erheblicheren Schwierigkeiten noch nicht begegnet; es scheint, dass den elektrisch geladenen Ionen kein anderes Moleculargewicht zukommt als den elektrisch neutralen und dass auch die Umgebung des Ion auf sein Moleculargewicht keinen Einfluss ausübt. Nur muss man selbstverständlich das Ion seiner Art nach überhaupt erst kennen, z. B. ob es als Kation des Wassers $H^{\cdot}$ oder $H_2^{\cdot\cdot}$, als Anion HO' oder O'' ist. Jedenfalls hat sich das Moleculargewicht eines bestimmten Ion immer als eindeutig erwiesen, so dass jedes Ion, aus welchem Elektrolyt es auch hervorgegangen ist und unter welchen Umständen, immer das gleiche Moleculargewicht aufweist.

Anders verhält es sich mit der elektrischen Werthigkeit. Diese zeigt sich, wie schon dargethan (S. 499 ff.), zuweilen auch abhängig von der Verbindung, aus der das Ion hervorgegangen ist, so dass manche Ionen mehrere elektrische Werthigkeiten aufweisen, so Eisen, Kupfer, Quecksilber, Mangan und andere. Kupfer z. B. aus Cuprochlorid, $CuCl$, ist einwerthig, aus Cuprichlorid, $CuCl_2$, zweiwerthig. Ebenso verhält sich Quecksilber aus Mercurochlorid und Mercurichlorid. Eisen aus Ferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3$, zeigt sich dreiwerthig, aus Ferrosulfat, $FeSO_4$, zweiwerthig u. s. f. Man spricht darum von i-Ionen und o-Ionen des gleichen Stoffes, erstere sind positiv die höherwerthigen.

---

[1]) Ueber die Erscheinungen an Membranen, welche verschiedene Elektrolyte trennen, ist zu vergleichen Springmann in Wiedem. Ann. **51**, 140 (1894), woselbst auch Literatur. Einzelnes kommt später zur Sprache.

Die Frage der Werthigkeit hängt mit derjenigen nach der Entstehung der Ionen überhaupt zusammen. Herr Ostwald[1]) hat eine bequeme Schematisirung angegeben, die hier ihre Stelle finden mag.

a) Es spaltet sich ein elektrisch neutraler Körper in äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen.

Davon haben wir immer gesprochen; es ist der Fall der Ionisation durch Dissociation, sei es aus sich selbst heraus, wie bei den reinen Elektrolyten, sei es durch Einwirkung eines Lösungsmittels oder durch Stoss, Spannung u. s. f. Entscheidend kann dabei sein der Ionisirungsvorgang des Kation oder des Anion oder des Kation und Anion zugleich.

Unter Umständen kann dabei ein Ion die ganze Molekel sein, indem das äquivalente Ion als Elektron zurückbleibt. So wenn Metalle als Anoden dienen, können die Metallmolekeln als solche mit positiver Ladung in die Lösung gehen, weil die positiven Ladungen sehr fest an den Molekeln haften und die Lösungskraft nicht ausreicht, die Molekeln allein in die Lösung zu ziehen, während die negativen Ladungen leichter von den Molekeln freikommen (S. 466). Lässt sich auch die positive Ladung den Molekeln entziehen, so sind die Elektronen selbst Ionen, aber dieser Fall der absoluten Freiheit der Elektricitäten kommt bei der Betrachtung der Elektrolyse nicht in Frage. Hier bedeuten Ionen immer Massenmolekel oder Theile von Massenmolekeln, die mit Elektronen versehen sind, nicht Elektronen selbst.

b) Es entzieht ein neutraler Körper anderen Ionen die Ladung, die dadurch neutralisirt werden.

Als Beispiele werden angeführt; die Ersetzung von Kupfer in wässeriger Kupfersulfatlösung durch Zink bei Berührung mit Zink, von Jod durch Chlor in Jodkaliumlösung bei Berührung mit Chlor, des Goldes in Goldchloridlösung durch Wasserstoff bei Berührung mit gasförmigem Wasserstoff, des Wasserstoffs in Wasser durch Kalium, Natrium u. s. f., überhaupt des Wasserstoffs bei Auflösung von Metallen in Säuren durch Berührung der Metalle mit diesen Säuren. In allen diesen Fällen tritt die ersetzende Molekel (Zink, Chlor, Wasserstoff, Metall) als neues Ion auf, während die verdrängte (Kupfer, Kalium, Gold, Wasserstoff) elektricitätsfrei ausfällt oder abgeschieden wird, also als rein chemischer Körper auftritt.

c) Zwei neutrale Körper gehen in ein Ionenpaar über.

Chlor in Chlorwasser ist neutral, Gold als solches gleichfalls, da keines von ihnen wie überhaupt kein einfacher Körper (s. jedoch S. 501), ein Ionenpaar zu liefern im Stande ist. Löst man jedoch Gold in Chlorwasser auf, so hat man nunmehr zwei Stoffe in Lösung, von denen einer (Gold) positive Ionen geben kann, der andere (Chlor) äquivalent negative.

---

[1]) Allgem. Chem. 2, 1, 786 (1893).

Der Fall hängt offenbar mit dem unter a) zusammen, denn es bildet sich $AuCl_3$, welches dann ionisirt wird in Au''' und $3\,Cl'$.

d) Die vorstehend unter a) bis c) angegebenen Vorgänge betreffen neutrale Körper.

Dieser neue Fall bezieht sich auf bereits geladene Ionen, die jedoch verschiedene Werthigkeit annehmen können und in Umsetzung mit anderen Körpern auch annehmen.

Aus Gründen des chemischen Verhaltens der Stoffe stellt man den Uebergang eines Ion zu höherer positiver und niederer negativer Werthigkeit parallel der Oxydation, den zu niederer positiver und höherer negativer Werthigkeit parallel der Reduction. Die elektrische Neutralisirung an der Kathode ist hiernach ein Reductionsvorgang. die an der Anode ein Oxydationsvorgang, indem entweder Elektricitäten abgegeben oder entgegengesetzte Elektricitäten empfangen werden.

Allgemein kann jeder Ladungs-, Valenzwechsel unmittelbar durch Aufnahme bezw. Abgabe von Elektricität geschehen oder durch Austausch von Elektricität mit anderen Ionen. Symbolisiren wir eine einwerthige Ladung positiver Elektricität durch $\oplus$, eine solche negativer durch $\ominus$, so wäre die Reduktion eines Ion X z. B.:

$$X^{\oplus}_{\oplus} + 1\ominus = X_{\oplus}, \text{ oder } X^{\oplus}_{\oplus} + Y_{\ominus} = X_{\ominus} + Y,$$

$$\text{oder } X^{\oplus}_{\oplus} + Y = X_{\oplus} + Y_{\oplus}$$

und Oxydation

$$X^{\oplus}_{\oplus} + 1\oplus = X^{\oplus}_{\oplus\oplus}, \text{ oder } X^{\oplus}_{\oplus} + Y_{\oplus} = X^{\oplus\oplus}_{\oplus} + Y, \text{ oder } X_{\ominus} + 1\oplus = X,$$

$$\text{oder } X_{\ominus} + Y^{\oplus}_{\oplus} = X + Y_{\oplus}.$$

Oxydation also tritt wesentlich an der Anode, Reduction an der Kathode auf. Erstere ist, wie man sagt, ein anodischer Vorgang, letztere ein kathodischer Vorgang.

In vielen Fällen sind Reduction und Oxydation durch unmittelbare Zuführung und Entziehung von Elektricität nur scheinbar und wirken thatsächlich materielle Reductions- und Oxydationsmittel dabei. Nehmen wir eine wässerige Ferrosalzlösung mit Platin als Kathode. Neben dem zweiwerthigen Fe tritt auch H am Platin auf. Dabei wird das Fe dreiwerthig und das H entladen; jenes also oxydirt, dieses reducirt, so dass wir haben [1])

$$2\,Fe'' + 2\,H' \longrightarrow 2\,Fe''' + H_2.$$

Nehmen wir sodann eine Ferrisalzlösung, also mit dreiwerthigem Eisen, und benutzen eine mit Wasserstoff beladene Platinkathode. so wird

$$H_2 + 2\,Fe''' \longrightarrow 2\,Fe'' + 2\,H'.$$

---

[1]) Hier und im Folgenden sind einige Beispiele aus F. Förster, Elektrochemie 1905, entnommen.

Hier tritt also Reduction des Eisens, Oxydation des Wasserstoffs ein. Für eine Ferro-Ferrisalzlösung gilt allgemeiner

$$2\,Fe'' + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows 2\,Fe''' + H_2.$$

Andererseits hätte man ohne Berücksichtigung des Wasserstoffs auch

$$Fe'' + 1\oplus = Fe''', \quad Fe''' + 1\ominus = Fe'',$$

für das Eisen wäre also elektrisch der Erfolg der gleiche gewesen wie wenn unmittelbare Ladung oder Entladung durch die Kathode erfolgte, indem dieser positive bezw. negative Elektricität zugeführt würde, die sich auf die Eisenionen beziehen. Aehnlich kann man an der Anode, woselbst entladener Sauerstoff vorhanden ist, für eine wässerige Ferro-Ferrisalzlösung schreiben

$$2\,Fe'' + O + H_2O \rightleftarrows 2\,Fe''' + 2\,HO'$$

oder auch

$$2\,Fe'' + 1\oplus \longrightarrow 2\,Fe'''.$$

So geht in der That das Manganation MnO_4'', der mangansauren Salze, durch Oxydation in das Permanganation MnO_4', der übermangansauren Salze, über, indem ist

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \longrightarrow 2\,MnO_4' + 2\,HO',$$

dieses Ion wird also positiver, als wenn der Vorgang sich durch

$$2\,MnO_4'' + 2\oplus \longrightarrow 2\,MnO_4'$$

darstellte.

Oxydation und Reduction sind vielfach umkehrbar, jedoch nicht immer, so dass die Fälle besonders untersucht werden müssen. Ein Beispiel für Nichtumkehrbarkeit bildet die Reduction des Nitrobenzols. Nicht umkehrbar sind auch solche Oxydationen und Reductionen, welche durch Hinzutreten von neuen Ladungen erfolgen, wenigstens wenn die die Ladungen liefernden Stoffe, z. B. die Elektroden, nicht mit in Rücksicht gezogen werden. Man kann z. B. nicht schreiben

$$2\,MnO_4' \longrightarrow 2\,MnO_4'' + 2\ominus.$$

Was für die Ionen gilt, besteht gleicher Weise für die Elektroden, auch ihre Molekeln können als Ionen Werthigkeitsänderungen auf den beiden angegebenen Wegen erfahren.

Stoffe, welche auf andere Stoffe reducirend bezw. oxydirend wirken, geben an diese anderen Stoffe, welche Neigung dazu haben, Wasserstoff bezw. Sauerstoff ab oder entziehen ihnen Sauerstoff bezw. Wasserstoff, oder thun beides, so dass im letzteren Falle bei der Reduction zugleich auch eine Verarmung an Sauerstoff, bei der Oxydation zugleich eine solche an Wasserstoff eintritt. So haben wir als typische Beispiele für die drei Fälle der Reduction

$$C_5H_5N + 6\,H \longrightarrow C_5H_{10}NH,$$
$$NaNO_3 + 2\,H \longrightarrow NaNO_2 + H_2O,$$
$$C_6H_5NO_2 + 4\,H \longrightarrow C_6H_5NHOH + H_2O;$$

für die der Oxydation

$$SO_3 + O \longrightarrow SO_4,$$
$$HCO_2H + O \longrightarrow CO_2 + H_2O,$$
$$HSO_3 + O \longrightarrow SO_4 + H.$$

Durch Oxydation können Kationen in Anionen übergehen; es müssen dann selbstverständlich dabei andere Kationen entstehen, die zusammen mit den neuen Anionen so viele positive Valenzen geben als die ursprünglichen Kationen darstellten. Ein solcher Vorgang wäre

$$2\,Cr''' + 3\,O + 5\,H_2O \longrightarrow 2\,CrO_4'' + 10\,H^{\cdot}.$$

Nicht immer brauchen Oxydationen und Reductionen auch die Werthigkeit zu ändern, so giebt die Oxydation von SO_3'' das gleichfalls zweiwerthige SO_4''

$$SO_3'' + O \longrightarrow SO_4''.$$

Ebenso die von BrO' das gleichwerthige BrO_3'. Manchmal entsteht dabei auch aus einer Aneinanderlagerung von Molekeln eine unmittelbare Bindung zu einer komplexen Molekel, so im Falle

$$2\,S_2O_3'' + O + H_2O \longrightarrow S_4O_6'' + 2\,HO',$$

der einer Polymerisation der Ionen ähnlich sieht, jedoch einer solchen doch nicht gleicht, denn eine Polymerisation ergäbe:

$$2\,S_2O_3'' \longrightarrow (S_2O_3'')_2.$$

Aber allgemein gilt die Regel: Welche Umlagerungen auch die elektrischen Valenzen erfahren mögen, ihre Summe bleibt unverändert, wenn nicht neue Valenzen hinzutreten. Letzteres könnte durch die Elektroden geschehen. Berücksichtigt man auch diese, so kann der Vorbehalt fortfallen. Alsdann lautet die Regel, dass bei allen Oxydationen und Reductionen die Summe der Valenzen erhalten bleibt. So fielen in diese Regel auch Vorgänge nach Art von

$$HSO_3' + 6\,H^{\cdot} + 1\,\ominus \longrightarrow HS' + 3\,H_2O,$$
$$2\,HO' + 2\,H^{\cdot} + 2\,\oplus \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + O + H_2O.$$

Reduction und Oxydation können stufenweise vor sich gehen. So wird Salpetersäure, HNO_3, stufenweise reducirt zu HNO_2, $(HNO)_2$, H_2NOH, H_3N, also bis zu Ammoniak. Sodann Nitrobenzol, $C_6H_5NO_2$, zu C_6H_5NO, C_6H_5NHHO, $C_6H_5NH_2$, also bis zu Anilin. Liessen sich diese Vorgänge umkehren, was nicht der Fall ist, so böten sie ein Beispiel für stufenweise Oxydation des Ammoniaks bis zur Salpetersäure, des Anilins bis zum Nitrobenzol. Eine Verbindung stufenweiser Oxydation mit Reduction bietet der Uebergang von Aethylalkohol bis Kohlensäure im Process der Jodoform-(CHJ_3)gewinnung, das Schema ist

$$C_2H_6O + 3J_2 + HOJ \longrightarrow C_2HJ_3 + H_2O + O + 4HJ,$$
$$C_2HJ_3 + H_2O + O \longrightarrow CHJ_3 + HCOOH,$$
$$HCOOH + HOJ \longrightarrow CO_2 + H_2O + HJ.$$

Im Uebrigen hängen diese Vorgänge von sehr vielen Nebenumständen ab, insbesondere von der chemischen und physikalischen Beschaffenheit der Elektroden, von der Stromdichte, der Temperatur u. s. f.

Eine der wichtigsten Wirkungen der Elektroden dabei ist die katalytische, also ohne dass sie selbst an Masse oder Beschaffenheit verlieren. „So wird an Zink- oder Bleikathoden Nitrobenzol in saurer Lösung weit reichlicher zu Anilin reducirt als an Platinkathoden, an welchen der Strom nur bis zu Phenylhydroxylamin reducirt." Ferner geschieht die oben erwähnte Reduction von Salpetersäure zu Ammoniak besonders leicht an Kupferkathoden. „Chlorsaure Salze unterliegen im Allgemeinen nicht der elektrolytischen Reduction, fallen ihr aber an Eisenkathoden sehr stark anheim, während angesäuerte Chloratlösungen an Zink leichter als an Cadmium und an diesem leichter als an Platin reducirbar sind."

Als Beispiel für die Abhängigkeit der katalytischen Wirkung von der Art des Katalysators und zugleich von der Temperatur gebe ich eine Tabelle über die Reduction der Schwefelsäure durch Wasserstoff bezw. die Oxydation des Wasserstoffs durch Schwefelsäure nach der Formel

$$H_2SO_4 + H_2 \longrightarrow SO_2 + 2H_2O.$$

Die Zahlen stellen Milligramm SO_2, die durch Reduction in einer Stunde entstehen, dar. Sie rühren von Herrn J. Milbauer[1]) her.

(Siehe Tabelle S. 824.)

Kaum brauche ich auf die so ausserordentliche Verschiedenheit der Beträge nach Art des Katalysators und die so bedeutende Abhängigkeit von der Temperatur aufmerksam zu machen. Uebrigens wurden die Katalysatoren theils als Metalle, theils als Sulfate oder Chloride angewendet.

Die elektrolytische Reducirbarkeit an den Elektroden geht vielfach mit der rein chemischen an den gleichen Metallen parallel. Gleiche Verhältnisse herrschen an der Anode hinsichtlich der Oxydation. Palladium und platinirtes Platin beschleunigen die Oxydation der Oxalsäure zu Kohlensäure ($C_2H_2O_4 + O \longrightarrow 2CO_2 + H_2O$) gegenüber glattem Platin oder Iridium, ebenso beschleunigt Bleisuperoxyd die Oxydation von Jodsäure zu Ueberjodsäure gegenüber glattem Platin. Folgende Zusammenstellung (S. 825) einiger Daten ist dem S. 820 angeführten Werke von F. Förster (S. 451) entnommen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 57, 649 (1907).

Temperatur ° C.	Milligramme SO_2 in der Stunde										
	ohne Katalysator	mit Katalysator									
		Hg	Pt	Se	Mo	Ir	Cu	Ti	W	Fe	V	Ce
15	—	—	1,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
26	—	1,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
100	—	—	12,2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
105	0,05	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
120	—	—	16,0	0,9	—	—	—	—	—	—	—	—
123	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
125	—	60,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
140	5,3	78,0	24,9	—	—	—	3,0	—	—	3,5 ?	3,0	6,3
150	—	—	—	—	—	—	8,2	—	—	—	—	10,4
160	12,8	—	54,0	32,2	8,0 ?	15,0	—	—	12,0 ?	—	—	16,8
174	19,6	164,4	—	53,2	—	—	19,4	—	—	18,0	18,0	34,3
188	46,0	—	142,0 ?	—	15,6	38,7	—	—	—	—	—	51,0 ?
190	—	—	—	—	—	—	—	10,9	—	32,2	—	—
195	—	—	—	—	—	52,8	—	—	—	—	—	—
199	—	—	181,0	121,8	—	—	—	—	—	—	—	—
200	—	—	—	127,2	—	—	—	14,9	—	—	—	—
204	—	—	—	—	—	—	—	67,5	47,6	—	—	—
205	—	—	—	147,0	—	—	60,0	—	—	—	—	—
206	79,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
208	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	84,7
210	—	—	—	—	36,0	—	72,0	26,4	—	—	—	—
213	95,6	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
219	—	—	—	—	—	—	—	—	—	75,1	—	—
222	—	—	—	—	—	—	—	—	117,6	—	—	—
223	—	—	—	—	59,4	—	—	—	—	77,0	—	—
224	—	—	—	—	—	—	40,0			—	85,0	
240	—	—		—	—	—	254,0					

Anode	1 n-HCO_2Na in 2 n-KHO-Lösung, Stromdichte = 0,033 Amp./qcm		2 n-$K_2C_2O_4$ in 1 n-KHO-Lösung, Stromdichte = 0,033 Amp./qcm		1 n — KNO_3 in 1 n — KHO-Lösung, Stromdichte = 0,02 Amp./qcm	
	Oxydation Proc.	Klemmsp. in Volt	Oxydation Proc.	Klemmsp. in Volt	Oxydation Proc.	Klemmsp. in Volt
Platin, glatt	95	2,8 —2,9	87—98	3,10—3,15	10,8	2,53—2,61
Iridium . .	86	2,6 —2,8	88	2,62—2,64	97	2,60—2,69
Palladium .	97	1,95—2,1	0	2,3 —2,5	96	2,30—2,34
Nickel . . .	45	1,97—2,07	—	—	4	2,22—2,24
Eisen . . .	18	1,99—2,05	0	2,2	4	2,32—2,39

Auf die Bedeutung der Zahlen in der dritten, fünften und siebenten Spalte komme ich später zu sprechen. Aus den Zahlen in den anderen Spalten aber erhellt, wie verschieden die verschiedenen Materialien der Anode auf die Oxydation wirken und wie sehr zugleich alles von dem zu oxydirenden Stoffe abhängt. Auch die Art der Oxydation bestimmt sich durch die Beschaffenheit der Anode. So kann das Anion SO_3'' zum Sulfation, SO_4'', oder zum Dithionation, S_2O_6'', oxydirt werden nach den Reactionsformeln

$$SO_3'' + O \longrightarrow SO_4'' \quad \text{oder} \quad 2\,SO_3'' + O + H_2O \longrightarrow S_2O_6'' + 2\,HO'.$$

In welchem Verhältniss diese beiden neuen Ionen auftreten, hängt aber ab von der Behandlung der betreffenden Anode (platinirtes Platin).

Vieles ändert sich auch im Verlaufe der Elektrolyse, sowohl durch Nebenvorgänge als auch durch Einwirkung auf die Elektroden.

Ein anderes Beispiel bietet die Reduction der Salpetersäure zu Hydroxylamin und Ammoniak. So war nach Herrn Tafel bei Reduction der Salpetersäure in 50 proc. Schwefelsäure unter Anwendung einer Stromdichte von 0,24 Amp. auf 1 qcm:

Kathode	Hydroxylamin Proc.	Ammoniak Proc.
Blei, blank	26,8	57,6
„ amalgamirt	69,7	19,9
Kupfer, blank	11,5	76,8
„ schwammig . .	1,5	93,8
Zink, blank	45,8	38,3

Auch hier also starke Abhängigkeit für jedes der beiden Reductionsproducte von der Art und der Beschaffenheit der betreffenden Elektrode, Kathode.

Auf Reduction wirkt Temperatursteigerung wesentlich erhöhend. Auf die Oxydation je nach den Umständen gleichfalls erhöhend oder

erniedrigend. Ersteres tritt z. B. ein bei der Oxydation der Ameisensäure in schwefelsaurer Lösung, die mit wachsender Temperatur wächst, letzteres bei derjenigen des Pyridins, sodann von Carbonaten und Sulfaten an Platinanoden.

Die Oxydationsvorgänge, also die Vorgänge, bei denen von den die Oxydation bewirkenden Agentien leicht positive Ladungen abgegeben oder negative aufgenommen werden, theilt Herr Ostwald [1]) in folgende Gruppen ein.

1. Indifferente Stoffe gehen in Anionen über. So wenn Metalle mit Chlor sich zu Chloriden umsetzen, die dann dissociirt werden nach dem Schema

$$Zn + Cl_2 = ZnCl_2 \longrightarrow Zn'' + 2\,Cl',$$

oder wenn Halogene sich verdrängen, nach dem Schema

$$2\,KJ + Cl_2 = 2\,KCl + J_2 \longrightarrow 2\,(K^{\cdot} + Cl') + J_2.$$

In beiden Fällen ist das Chlor zum Anion geworden, hat also negative Ladung aufgenommen, im ersten Falle unbekannter Herkunft, im zweiten könnte man sagen, vom Jod, dem gegenüber es als Oxydationsmittel auftritt.

2. Positive Körper gehen in indifferente Stoffe über, also Kationen geben ihre Ladung an andere Stoffe ab. Metalle, die aus ihren Salzen durch andere „leichter oxydirbare" verdrängt werden, gehören hierher, Beispiele hierfür sind schon bei mehreren Gelegenheiten angeführt worden (S. 574). Die positive Ladung geht in diesen Fällen auf das verdrängende Metall über. Herr Ostwald rechnet hierzu auch Fälle, in denen durch die Wirkung der positiven Ladung eine negative zum Verschwinden gebracht wird und meint, dass für diesen Vorgang Beispiele allerdings nicht vorhanden seien. Construiren könne man sich den Fall

$$2\,Au''' + 6\,J' \longrightarrow 2\,Au + 3\,J_2,$$

wenn Goldtrijodid in Gold und Jodgas zerfiele. Vorgänge an den Elektroden sind also ausgeschlossen.

3. Negative Körper vermehren ihre negative Ladung, entweder unter gleichzeitiger Schaffung entsprechender positiver Ionen bezw. positiver Ladung auf Ionen, oder unter Vernichtung bezw. entsprechender Verminderung von negativen Ladungen auf Ionen. Ferricyankalium und Kaliumpermanganat werden als Beispiele angeführt. Bei ersterem geht das dreiwerthige Ion $FeCN_6'''$ in das vierwerthige $FeCN_6''''$ über, bei letzterem das einwerthige MnO_4' in das zweiwerthige MnO_4'' der Manganate.

4. Positive Körper vermindern ihre Ladung. Beispiele sind Ferrisalze, welche unter Uebergang der positiv dreiwerthigen Ferriionen in

[1]) Allgem. Chem. 2, 1, 891 (1903).

(positiv) zweiwerthige Ferroionen oxydirend wirken, ebenso Cupri-, Mercuri- und andere Salze von Metallen, welche in verschiedener Werthigkeit auftreten können.

5. Alle obigen Fälle in Zusammensetzung oder unter Beteiligung indifferenter Körper. Hierher gehören die Oxydationen durch Sauerstoffsäuren des Chlors, des Mangans, durch Salpetersäure und ähnliche; die Vorgänge sind zusammengesetzt. Als Beispiel dient die Oxydationswirkung der Chlorsäure, $HClO_3$, deren Ionen $H^{\cdot}$ und ClO_3' sind. „Indem das Ion ClO_3' in das Chlorion Cl' übergeht, werden drei indifferente Sauerstoffatome verfügbar, die ihrerseits durch Einwirkung auf das Wasser nach der Formel $3\,O + 3\,H_2O = 6\,HO'$ sechs negative Hydroxylionen bilden können, wenn gleichzeitig ebenso viele positive Ionen (z. B. durch Auflösung eines Metalls) entstehen."

Ganz entsprechend sind selbstverständlich die Reductionsvorgänge einzutheilen, bei denen von den die Reduction bewirkenden Agentien leicht negative Ladungen abgegeben oder positive aufgenommen werden.

1. Indifferente Stoffe bilden positive Ionen. Als Beispiel können die Ionen dienen, welche von löslichen Anoden ausgesandt werden.

2. Negative Ionen gehen in indifferenten Zustand über; z. B.

$$Cl' + HJ = HCl + J'.$$

3. Positive Ionen vermehren ihre Ladung. Ein Beispiel ist bereits angeführt

$$2\,Fe'' + O + H_2O \rightleftarrows 2\,Fe''' + 2\,HO'.$$

4. Negative Ionen vermindern ihre Ladung

$$2\,MnO_4'' + O + H_2O \longrightarrow 2\,MnO_4' + 2\,HO'.$$

5. Zusammengesetzte Vorgänge, insbesondere unter Mitwirkung des Wassers, so in den auf einander folgenden Reactionen

$$H_2SO_3 + H_2O \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + SO_3'' + H_2O \longrightarrow 2\,H^{\cdot} + SO_4'' + H_2,$$

und das H_2 kann bei gegebener Gelegenheit in $2\,H^{\cdot}$ übergehen.

Nicht selten finden Oxydation und Reduction gleichzeitig statt. Beispiele entnehme ich einer Abhandlung des Herrn W. Bray[1]), der bei Halogenwasserstoffen und Säuren Primär- und Folgereactionen untersucht hat:

$$HClO + J' = JO' + Cl' + H^{\cdot},$$
$$JO' + J' + 2\,H^{\cdot} = J_2 + H_2O,$$
$$CrO_7'' + 9\,J' + 14\,H^{\cdot} = 2\,Cr''' + 3\,J_3' + 7\,H_2O,$$
$$MnO_4' + 5\,J' + 8\,H^{\cdot} = 5\,J + Mn'' + 4\,H_2O,$$
$$HClO_2 + 2\,NO_2' = 2\,NO_3' + Cl' + H^{\cdot}$$

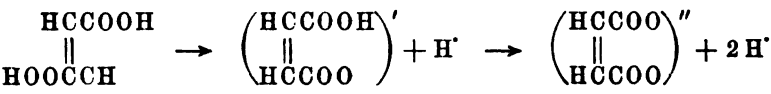
u. s. f. Aber die Bedingungen für derartige Reactionen scheinen recht verwickelt zu sein und ihre Sicherheit dürfte zum Theil wohl auch nicht unangefochten bleiben.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 463, 569, 731 (1906).

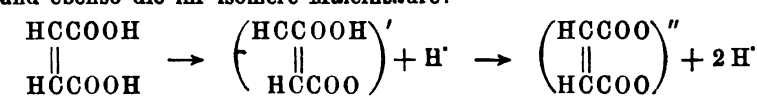
Oxydation und Reduction treten in den meisten Fällen ein, sobald Gelegenheit dazu geboten ist. Es besteht im Allgemeinen die Neigung bei den Ionen, ihre Valenz zu erniedrigen. Umgekehrt tritt die Valenzerhöhung nur unter besonderen Umständen ein. Beides ist verständlich; denn zur weiteren Ladung eines Körpers gehört um so mehr Energie, je höher geladen der betreffende Körper schon ist, dagegen es zur Entladung nur der Anwesenheit die Entladung aufnehmender Stoffe bedarf. So ionisirt sich Wasser nicht in $H_2^{\cdot\cdot}$ und O'', sondern in $H^{\cdot}$ und HO', ferner Na_3PO_4 in Wasser, nicht in $Na_3^{\cdot\cdot\cdot}$ und PO_4''' oder in $3\,Na^{\cdot}$ und PO_4''', sondern in $3\,Na^{\cdot}$, HPO_4'' und HO', sodann H_2S in Wasser in $H^{\cdot}$ und HS', nicht in $H_2^{\cdot\cdot}$ und S''. Man hat weiter $Fe''' + 3\,J' = Fe'' + 2\,J' + J$ als natürlichen Vorgang, ebenso den Uebergang von MnO_4'' in MnO_4' und zahlreiche andere Fälle. Ionen zu hoher Werthigkeit sind nicht recht beständig. Das sechswerthige Chromion reagirt mit Wasser unter Bildung von Chromsäure und Wasserstoff: $Cr^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O \longrightarrow H_2CrO_4 + 6\,H^{\cdot} \longrightarrow CrO_3 + H_2O + 6\,H^{\cdot}$, das vierwerthige Blei giebt ebenfalls mit Wasser Bleisuperoxyd und vier Wasserstoffionen: $Pb^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2\,H_2O \longrightarrow PbO_2 + 4\,H^{\cdot}$.

Mit der Neigung der Ionen, ihre Werthigkeit herabzusetzen, steht in Verbindung, dass Basen oft geringere Säurigkeit, Säuren geringere Basicität zeigen, als nach ihrer Zusammensetzung zu erwarten wäre. So wirken Harnstoff, $CO\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix}$, und Hydrazin, $\begin{matrix}NH_2\\|\\NH_2\end{matrix}$, statt zweisäurig nur einsäurig. Phosphorsäure, $PO(HO)_3$, die dreibasisch sein sollte, wirkt in wässeriger Lösung mit Vorliebe ein- oder zweibasisch. Es geben darum auch Oxyde vielfach nicht die Basen, die sie bilden sollten. Neben Wismuthoxyd, Bi_2O_3, besteht die einsäurige Base $BiO(HO)$, statt der dreisäurigen $Bi(HO)_3$, die freilich auch vorhanden ist, aber nicht so bestimmte Salze giebt wie jene einwerthige Base. Dem Urantrioxyd, UO_3, das sechswerthig ist, entspricht nur die zweisäurige Base $UO_2(HO)_2$, statt der sechswerthigen $U(HO)_6$. Hierzu bemerkt noch Herr Ostwald: „Und immer wiederholt sich die Beobachtung, dass diese Erscheinungen nur in wässerigen Lösungen, in denen wir allerdings vorwiegend die Stoffe beobachten, auftreten; die nicht dissociirten festen Stoffe zeigen ganz andere Verhältnisse.“ Es sei aber darauf hingewiesen, dass UO_3, mit Salpetersäure erwärmt, gleichfalls $UO_2(HO)_2$ giebt.

Im Uebrigen hängt alles ab von der Art der Stoffe. Namentlich einen Gegensatz zu einander bilden die anorganischen und die organischen Säuren. Bei jenen gelingt wesentlich nur die Abspaltung des ersten Wasserstoffatoms durch Dissociation, die des zweiten und dritten erfolgt nur „äusserst unvollkommen und schwach“, bei diesen fehlen die Unterschiede zwischen dem ersten und zweiten Wasserstoffatom fast völlig, trotz vielfach viel schwächerer Dissociirung im Wasser. So spaltet sich die Fumarsäure in wässeriger Lösung nach dem Schema:



und ebenso die ihr isomere Maleïnsäure:



Diese Beobachtung führte Herrn Ostwald zu der Annahme, dass es sich bei Ionen nicht allein um die Höhe der Ladung handelt, sondern auch um den Ort dieser Ladung auf ihnen. Als solcher Ort wird derjenige angenommen, „an welchem die Spaltung der elektrolytischen Molekel in die beiden Ionen erfolgt ist. An den Anionen befindet sich demnach die Ladung dort, wo in der nicht dissociirten Molekel der Wasserstoff ist; Kationen enthalten sie am Orte des Hydroxyls.“ Ob eine derartige Localisirung nach Abspaltung der Ionen von einander erhalten bleiben kann, scheint mir sehr zweifelhaft. In der Molekel aber führt die Annahme zu der Folgerung, dass auch weitere Wasserstoffatome sich abspalten können, wenn nur der Abstand zwischen den betreffenden Atomen hinlänglich gross ist. Die Basicität der betreffenden Säuren wird sich also nach diesem Abstande richten.

Die beiden oben angeführten isomeren Säuren bieten ein Beispiel hierfür; in der Fumarsäure stehen die Säurewasserstoffatome in ihr selbst und in ihrem ersten Anion weiter aus einander als in der Maleïnsäure und deren erstem Anion, jene wird dementsprechend auch stärker weiter dissociirt als diese (vergl. übrigens S. 792).

Wir kommen auf diese Verhältnisse noch zurück, wenn von der Polarisation zu sprechen ist.

c) Energie bei der Elektrolyse, Peltierwärme.

Wir wenden uns nunmehr zu der Betrachtung des Energieverbrauches bei der Elektrolyse. Die Stromenergie als solche stellt sich naturgemäss immer in gleicher Weise dar, nämlich als Product der Stromstärke und der äusseren den Elektroden zugeführten elektromotorischen Kraft (Bd. 3, 1, S. 194). Wie sie aber in der elektrolytischen Zelle sich wiederfindet, hängt ganz von dem Gange der Erscheinung ab. Wir trennen den Theil, der nur in isotropen metallischen Leitern ohne äussere Arbeit als Wärme erscheint (Joulewärme) von demjenigen ab, der zu sonstigen Arbeiten Verwendung findet und beziehen alles auf ein Coulomb als Elektricitätseinheit. i sei die Stromstärke in der Zelle in Ampère, A die thatsächliche Potentialdifferenz in Volt an den Elektroden, Q die in der Zeiteinheit entwickelte Wärmemenge in Grammcalorien, L die übrige Arbeitsleistung ebenfalls in Grammcalorien. Wir haben dann für jede Zeiteinheit:

1) $$96\,540\,iA = JL + JQ.$$

Ist $L = 0$, so verhält sich die elektrolytische Zelle wie ein Metall, die zugeführte Stromenergie erscheint in ihr ganz als Joulewärme. Die Zelle muss so eingerichtet sein, dass alle chemischen und sonstigen Vorgänge in ihr und an den Elektroden sich hinsichtlich der Energie compensiren, so dass dem Energieverlust immer ein gleich grosser Energiegewinn gegenüber steht. Beispiele dafür sind nach Jahn schon in Bd. 3, 1, S. 337 angeführt. Es handelte sich dabei namentlich um Elektrolysirung von wässerigen Salzlösungen (Kupfersulfat, Zinksulfat, Antimonchlorid) zwischen Elektroden aus dem Metall der Salze (Kupfer, Zink, Antimon). Ist M das Metall, so wird z. B. MSO_4 zerlegt in $M^{\cdot}$ und SO_4'', $M^{\cdot}$ entladet sich und schlägt sich an der Kathode nieder, SO_4'' verbindet sich nach Entladung mit dem Metall M der Anode zu MSO_4. Der Zersetzung entspricht eine gleiche Verbindung, dem Niederschlagen ein Ablösen. Es geschieht also im Wesentlichen nichts weiter in der Zelle, als dass die Kathode ständig wächst, die Anode in gleicher Weise ständig kleiner wird. Da auch die Elektroden gleich sind und von derselben Flüssigkeit umspült werden, fehlen hier auch thermoelektrische Kräfte.

Wir sehen von letzteren auch noch fernerhin ab, ebenso von allen anderen etwaigen Arbeiten ausser solchen, die Elektrolyse selbst bedeuten und die wie Arbeit, die zur Zersetzung des Elektrolyts dient, betrachtet werden dürfen, wenn auch die Producte nur an den Elektroden erscheinen. In diesen Fällen wird also JL als Zersetzungsarbeit erscheinen, L als Zersetzungswärme. Absolut sollte dann L der Bildungswärme des Elektrolyts aus den Zersetzungsproducten gleich sein. Dieses ist von vielen Forschern als sehr oft zutreffend nachgewiesen worden. Hier genügt es, die exacten Untersuchungen Jahns[1]) mitzutheilen. Die Bildungswärmen sind nach J. Thomsen[2]) angegeben, die Zersetzungswärmen aus den beobachteten Werthen von i, A und Q nach der Formel:

$$2) \qquad L = \frac{96\,540\,iA - JQ}{J}$$

berechnet. Jahn verwendet auch die Formel 1) selbst, indem er für L die Thomsenschen Zahlen positiv einsetzt und wie in anderen Fällen $\frac{1}{J}$ berechnet. Benutzt wurden wieder wässerige Lösungen von Kupfersulfat und Zinksulfat, ferner Wasser mit Schwefelsäure angesäuert und verdünnte Lösung von Natronlauge. Die Anode war in allen Fällen unlösliches Platin. Bei der Zersetzung des Wassers und der Lauge bestand auch die Kathode aus Platin, bei derjenigen der beiden Sulfate war die Kathode Kupfer bezw. Zink. In allen Fällen also fand Abscheidung der Ionen an den Elektroden statt, ohne Aenderung dieser Elektroden selbst. Nebenvorgänge waren so gut wie ausgeschlossen,

[1]) Wiedem. Ann. 25, 525 (1885). — [2]) Thermochemische Untersuchungen.

ebenso thermische Einflüsse, da für gleichmässige Temperaturvertheilung gesorgt wurde. Nebenstehend sind die Ergebnisse zusammengestellt. Die Versuche dauerten immer eine Stunde.

Die Zahlen der letzten Spalte sind einander fast gleich und geben im Mittel 0,2390, wodurch man zu der bekannten Zahl für das Arbeitsäquivalent der Wärme gelangt. Zu den Angaben unter L sei bemerkt, dass als absolute molekulare Verbindungswärmen angenommen sind:

Kupfersulfat	=	55 960 g-Cal.
Zinksulfat	=	106 090 „
Wasser	=	68 357 „

Berechnete Jahn umgekehrt aus seinen Versuchen nach der Formel 2) die Verbindungswärmen der Elektrolyte, so erhielt er absolut:

Kupfersulfat	=	57 430 g-Cal.
Zinksulfat	=	106 020 „
Wasser	=	68 420 „

Zahlen, die mit den Thomsenschen recht gut übereinstimmen.

Treten bei der Elektrolyse Reactionen ein, wodurch an Stelle des eigentlich zersetzten Elektrolyts ein anderes Elektrolyt zersetzt erscheint, so bezieht sich die Zersetzungswärme eben auf dieses andere Elektrolyt. So zersetzt sich zwar NaHO zwischen Platinelektroden in $Na^{\cdot}$ und HO', aber, wie schon hervorgehoben, geht Na nach der Entladung mit dem Wasser wieder in NaHO über, so dass an der Kathode thatsächlich H abgeschieden wird. Der Verlauf ist also, als wenn Wasser zersetzt würde. Dem-

Lösung	i	A	iA	Zersetzte Menge in g	Q	L	$\frac{Q+L}{3600}$	$\frac{Q+L}{3600 \times iA} = \frac{10^{11}}{981,1} \frac{1}{J}$
2,7968 g $CuSO_4$ + 200 H_2O .	0,048 359	1,4382	0,271 08	0,057 120 Cu	181,49	50,59	0,064 467	0,2378
2,7465 „ + 200 „ .	0,047 282	1,4356	0,264 39	0,055 848 „	178,23	49,47	0,063 250	0,2392
4,9850 „ + 100 „ .	0,085 233	1,4360	0,481 21	0,010 070 „	322,20	89,19	0,114 27	0,2375
4,6983 „ + 100 „ .	0,080 547	1,4375	0,454 31	0,095 139 „	304,88	84,27	0,108 10	0,2379
1,6153 „ $ZnSO_4$ + 200 „ .	0,035 846	1,4353	0,203 37	0,043 480 Zn	104,82	71,10	0,048 867	0,2403
1,6344 „ + 200 „ .	0,036 839	1,4350	0,208 11	0,044 683 „	106,06	73,14	0,049 778	0,2392
1,9639 „ + 200 „ .	0,044 621	1,4348	0,250 59	0,054 122 „	127,44	88,50	0,059 984	0,2394
2,3406 „ + 200 „ .	0,053 119	1,4348	0,298 10	0,064 282 „	151,89	105,35	0,071 455	0,2397
2,0837 „ H_2O + Spur H_2SO_4 .	0,037 830	1,4340	0,213 03	0,012 700 H_2O	135,21	48,35	0,050 988	0,2393
1,4045 „ + „ Na_2SO_4	0,025 668	1,4332	0,143 74	0,008 619 „	91,14	32,80	0,034 471	0,2395

entsprechend fand Jahn auch die moleculare Zersetzungswärme bei dieser Elektrolyse im Mittel aus zwei Versuchen zu 68470, was mit der oben mitgetheilten Zahl für Wasser auffallend genau übereinstimmt. Nahm er dagegen als Kathode statt Platin Quecksilber, welches das abgeschiedene Natrium occludirt, so dass es nicht mit dem Wasser sich zur Lauge umsetzen kann, und (wenn auch mit Hg amalgamirt) als solches abgeschieden wird, so fand sich als Zersetzungswärme die viel höhere Zahl 104300. Schwefelsäure zersetzt sich in $H^{\cdot}$ und HSO_4', letzteres setzt sich mit Wasser in H_2SO_4 und HO um. Die Zersetzung erscheint also wie die von Wasser. Und hier ist es nicht von Belang, ob als Kathode Platin oder Quecksilber dient. Darum fand Jahn auch mit beiden Kathodenarten die gleiche Zersetzungswärme, nämlich die für Wasser.

Ich lasse eine Reihe von Zahlen folgen, die späteren [1]) Ermittelungen des genannten Forschers entstammen. i bedeutet die Stromstärke in Ampère, A die Potentialdifferenz in Volt an den Elektroden der Zersetzungszelle, $\alpha = 0{,}2362$ das thermische Aequivalent der elektrischen Energie, 1 Ampère $\times$ 1 Volt, $\alpha i A$ also die Stromarbeit in Calorien, Q die beobachtete Wärmemenge der Zersetzungszelle bei Durchgang des Stromes i während einer Stunde, $\overline{Q} = \alpha i A - Q$ den Energieverlust des Stromes, in Wärme ausgedrückt, in Folge der elektrolytischen Vorgänge in der Zelle, endlich $\overline{Q}' = \overline{Q}\,\frac{0{,}05363}{i}$ den auf Elektrolyse einer Milligrammmolekel in der Ampèrestunde (S. 806) bezogenen Wärmeverlust. Die Temperatur war 0° C., die Wärmeeinheit ist eine Grammcalorie.

(Siehe Tabelle auf S. 833.)

Für Wasser beträgt die auf ein Milligramm-Aequivalent bezogene Zersetzungs- bezw. Verbindungswärme absolut 68,40. Man sieht, dass in der That dieser Zahl die für Schwefelsäure, auch wenn die Kathode aus Quecksilber besteht, gleichkommt. Ebenso die für Natronlauge, wenn die Kathode Platin ist. Dagegen ist der Wärmeverlust des Stromes, wenn bei Natronlauge die Kathode aus Quecksilber besteht, bei Weitem grösser als für die Zersetzung des Wassers. Und daraus wird eben geschlossen, dass in diesem Falle mindestens ein sehr grosser Teil des Natriums abgeschieden bleibt, indem er sich in dem Quecksilber auflöst. Da übrigens die Bildungswärme der Natronlauge nach Thomsen auf Milligrammmolekel bezogen 111,85 beträgt, wird sie von dem Wärmeverlust mit 104,29 nur um 7,56 Calorien überschritten. Also muss der abgeschieden bleibende Teil des Natriums recht beträchtlich sein; er liesse sich angeben, wenn die Auflösungswärme des Natriums in Quecksilber bekannt wäre.

---

[1]) Wiedem. Ann. 63, 44 (1897).

Normallösung von H_2SO_4

Anode plat. Platin, Kathode Quecksilber.

	i	iA	αiA	Q	$\overline{Q} = \alpha iA - Q$	$\overline{Q}' = \overline{Q}\frac{0{,}05363}{i}$
	0,003 373 9	0,101 94	86,86	43,90	42,78	67,83
	0,053 631	0,166 46	141,55	73,12	68,43	68,26
Mittel:	0,028 502	0,139 20	114,20	58,51	55,60	68,05

Normallösung von NaHO

1. Anode plat. Platin, Kathode plat. Platin.

	0,015 905	0,047 327	40,24	19,87	20,37	68,52
	0,015 257	0,044 142	37,53	18,01	19,52	68,44
Mittel:	0,015 581	0,045 732	38,88	18,94	19,94	68,48

2. Anode plat. Platin, Kathode Quecksilber.

	0,018 259	0,058 762	49,97	14,89	38,08	102,77
	0,025 230	0,084 784	72,09	22,18	49,91	105,82
Mittel:	0,021 744	0,071 773	61,03	18,54	44,00	104,29

Auf Verhältnisse, wie die eben für Natronlauge geschilderten, hat schon Herr Arrhenius[1]) hingewiesen. Es hatte sich um die Frage gehandelt — da man bei der Elektrolyse von Alkalisalzen Wasserstoff und Sauerstoff an den Elektroden auftreten sieht —, ob durch Gegenwart von Elektrolyten Wasser die Neigung bekommt, in seine Ionen zu zerfallen —, oder ob die Zersetzung des Wassers nur eine secundäre Erscheinung in der geschilderten Weise ist. Die Herren Le Blanc[2]) und Noyes[3]) hatten geglaubt, das erstere annehmen zu sollen, also primäre Zersetzung. Herr Arrhenius, um die Frage zu entscheiden, untersuchte die Elektrolyse von Sulfaten der Alkalimetalle, sowie von Nitraten und Acetaten mit Quecksilber als Kathode. Nachdem er festgestellt hatte, dass bei Schwefelsäure als Elektrolyt die Entwickelung des Wasserstoffs an der Kathode augenblicklich nach Schluss des Stromes eintritt, und zwar in grossen Blasen und selbst bei ganz geringen Stromstärken (0,006 Amp.), fand er, dass, wenn die genannten Alkalien als Elektrolyte angewendet wurden, nach Einsetzen der Elektrolyse erst einige Zeit verging, ehe eine schwache Wasserstoffentwickelung sich zeigte und noch erheblich längere Zeit, bevor diese Entwickelung reichlich wurde. Die Zwischenzeit nahm Herr Arrhenius als Zeit der Abscheidung des Alkalimetalles und Auflösung in der Kathode an. Und als Beweis für das Vorhandensein des Metalles in

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 815 (1893). — [2]) Ibid. 8, 1314 (1891). — [3]) Ibid. 9, 614 (1892).

der Kathode führt er an, dass nach Schluss des Stromes, wenn ein Platindraht in das Quecksilber getaucht wurde, an ihm Wasserstoffblasen aufstiegen und er zum Theil amalgamirt wurde. Im Einzelnen fand Herr Arrhenius, dass die zur Entstehung der Wasserstoffbläschen nöthige Zeit um so grösser war, je niedriger die Temperatur an der Kathode sich zeigte. Ferner, dass diese Zeit mit der Concentration des Elektrolyts anwuchs, endlich, dass der Betrag dieser Zeit abnahm von den Kalium- durch die Lithium- zu den Natriumsalzen. „Es scheint mir", sagt der genannte Forscher, „nach diesen Versuchen unmöglich, die primäre Ausscheidung der Alkalimetalle zu bezweifeln. Es wird Metallamalgam gebildet, obgleich dasselbe nach Oeffnung des Stromes Wasserstoff abscheidet." Das also wird durch die calorimetrischen Untersuchungen von Jahn bestätigt. Herr Arrhenius aber sagt zur Erklärung der nachträglichen Wasserstoffausscheidung: „das durch die primäre Elektrolyse gebildete Kaliumamalgam zersetzt das Wasser der Lösung, ziemlich unabhängig von der Elektrolyse, nach den Gesetzen, welche für gewöhnliche Reactionsgeschwindigkeiten gelten". So findet er denn auch, dass eine Platinspitze, nach Schluss des Stromes in das Quecksilber getaucht, sich mit Gasbläschen bedeckt. Ausserdem zeigt sie, wie gesagt, auf ihrer Oberfläche Amalgam. Die Versuche Jahn's über die Zersetzungswärme sprechen, wie gesagt, durchaus für diese Auffassung des Herrn Arrhenius, die übrigens die ältere ist. Berechnungen des Letztgenannten zur weiteren Stütze dieser Auffassung, werden später mitgetheilt werden.

Wir gehen nun zu anderen complicirteren Fällen der Energieberechnung über, indem wir uns weiter den experimentellen Ermittelungen Jahn's[1]) anschliessen. Es wird die Zersetzung von ameisensaurem Natrium in Wasser zwischen Platinelektroden untersucht.

Die Ionen sind $Na^{\cdot}$ und HCO_2'. Letzteres Ion setzt sich mit Wasser um zu Ameisensäure und Sauerstoff. Die so entstehende Ameisensäure aber verbrennt, und zwar vollständig, wie Jahn sich überzeugt hat, mit dem Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser nach den Reactionen:

$$2\,HCO_2 + H_2O = 2\,H_2CO_2 + O, \quad H_2CO_2 + O = CO_2 + H_2O.$$

Da ferner das Natrium an der Kathode mit Wasser sich zu Natronlauge umsetzt und Wasserstoff frei wird, so sind die thatsächlichen Verhältnisse so, als wenn Wasser zersetzt und ausserdem Ameisensäure durch den anodisch abgeschiedenen Sauerstoff zu Kohlensäure und Wasser verbrannt würde. Das Ganze ist also eine Hydrolyse in Verbindung mit einer Verbrennung und mit einer Zersetzung des Wassers. Nun zerfällt das Salz in seine beiden Bestandtheile und die beiden Bestandtheile zersetzen das Wasser und verbinden sich mit den beiden Bestandtheilen des Wassers zur Säure und zur Base. Wollten wir das

[1]) Wiedem. Ann. 37, 408 (1889).

Salz wieder haben, so müssten die Säure und die Base sich neutralisiren, wobei wieder Wasser entsteht. Die Hydrolysirungswärme ist die Umkehrung der Neutralisationswärme. Die Neutralisationswärme ist aber hier gleich der Bildungswärme des Wassers (Bd. 3, 1, S. 140) und dieser steht die Zersetzungswärme des Wassers bei der Bildung der Säure und Base gegenüber. Ausser der Joulewärme kommt also in Folge Hydrolyse die Zersetzungswärme des Wassers, dann aber die Verbrennungswärme der Ameisensäure in Betracht. Bezeichnen wir die einzelnen Wärmen positiv genommen mit Q, L_1, L_2, so wäre hiernach:

$$L_2 = Q + L_1 - \alpha i A - \lambda.$$

λ bedeutet eine Correction wegen Lösungswärme von Kohlensäure, die in der Lösung verbleibt. In drei Elektrolysen fand Jahn bei Stromstärken zwischen 0,53 und 0,67 Amp. und bei Potentialdifferenzen zwischen 2,83 und 3,28 Volt folgende Zahlen:

$L_2 = 773{,}52 + 391{,}14 - 800{,}00 - 3{,}95 = 360{,}71$ Grammcalorien
$L_2 = 758{,}47 + 377{,}26 - 783{,}82 - 3{,}32 = 348{,}59$ „
$L_2 = 791{,}24 + 391{,}18 - 819{,}88 - 3{,}71 = 358{,}83$ „

Die erste Zahl ist also die thatsächlich in der Zelle entwickelte Wärmemenge; die zweite der Wärmewerth der zersetzten Wassermenge (102,92 mg, 99,272 mg, 102,94 mg); die dritte absolut der Wärmewerth der Stromenergie; die vierte die Lösungswärme der in der Lösung verbliebenen Kohlensäure (29,5 mg, 24,8 mg, 27,7 mg). Im Mittel ergeben sich hiernach für die Verbrennungswärme einer Milligrammmolekel Ameisensäure in wässeriger Lösung 62,87 Grammcalorien. Die aus unmittelbaren Untersuchungen für diese Verbrennungswärme der flüssigen Ameisensäure von vielen Forschern ermittelten Zahlen schwanken in weiten Grenzen zwischen 96 und 59 Grammcalorien. Aus den unmittelbaren Bestimmungen Thomsen's durch Verbrennung der Ameisensäure mittelst unterchloriger Säure, ergaben sich 62 Grammcalorien, mit welcher Zahl die von Jahn ermittelte auffallend übereinstimmt.

Entsprechende Versuche hat Jahn auch für essigsaures Natrium, $NaC_2H_3O_2$, angestellt. Das Anion setzt sich mit dem Wasser um zu Essigsäure und diese wieder verbrennt mit Sauerstoff theilweise zu Aethan, Kohlensäure und Wasser nach der Formel:

$$2\,C_2H_4O_2 + O = C_2H_6 + 2\,CO_2 + H_2O,$$

theilweise unmittelbar zu Kohlensäure und Wasser nach der Formel:

$$C_2H_4O_2 + O_4 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O.$$

Bedeutet m das Moleculargewicht der Essigsäure, a die Gewichtsmenge, welche nach der ersten Reaction verbrennt, b diejenige, die nach der zweiten Reaction verbrennt und sind x, y die entsprechenden Verbrennungswärmen, bezeichnet endlich $\frac{z}{2}$ die Verbrennungswärme eines

halben Moleculargewichts des Aethans, so muss man haben, wenn wieder L_1 die Zersetzungswärme des Wassers feststellt:

$$\frac{ax}{m} + \frac{by}{m} = Q + L_1 - \alpha i A,$$

$$x - y = \frac{z}{2},$$

letztere Gleichung wegen der beiden Reactionsgleichungen. Die Elektrolyse ergab den Werth von a, b, Q, L, $\alpha i A$, die Verbrennungswärme z des Aethans ist nach Thomsen zu 370,44 Grammcalorien für eine Milligrammmolekel angenommen. Die beiden Gleichungen gestatten also x und y zu berechnen. Es ergab sich im Mittel aus vielen Versuchen für eine Milligrammmolekel $x = 23{,}59$; $y = 208{,}81$ Grammcalorien. Unmittelbare Bestimmungen von anderen Forschern hatten für y den der letzteren Zahl sehr naheliegenden Betrag von 210,5 festgestellt.

Noch verwickelter sind die Vorgänge bei der Elektrolyse von propionsaurem Natrium, $NaC_3H_5O_2$. Die Verbrennung der secundär gebildeten Propionsäure geschieht zu Butan, Kohlensäure und Wasser, sowie zu Aethylen, Kohlensäure und Wasser und ausserdem auch unmittelbar zu Kohlensäure und Wasser. Dazu kommt, dass anscheinend erst complexe Molekeln gebildet werden, die dann zerfallen oder auch selbst mit Sauerstoff verbrennen.

Ein letztes sehr instructives Beispiel bietet die Elektrolyse des oxalsauren Kaliums, KC_2HO_4. Es entsteht an der Anode Oxalsäure, die mit Sauerstoff ganz zu Kohlensäure und Wasser verbrennt. Entwiche alle Kohlensäure, so wäre nichts zu bemerken. Aber ein Theil bleibt in der Lösung und bildet mit dem aus dem kathodisch abgeschiedenen Kalium und dem Wasser entstandenen Kaliumhydroxyd zum Theil Kaliumbicarbonat, ($KHCO_3$), zum Theil neutrales Carbonat, (K_2CO_3). Es sind also die beiden Wärmen bei diesen Bildungen, die Neutralisationswärmen, gleichfalls zu berücksichtigen. Ist a der Antheil der Kohlensäure an der Bildung des $KHCO_3$, b derjenige an der Bildung des K_2CO_3, bedeuten also $a\frac{39{,}03}{43{,}9}K$, $b\frac{78{,}06}{43{,}9}K$ (K die ganze abgeschiedene Kaliummenge) die Antheile des Kaliums, und bezeichnet c die ganze in der Lösung befindliche Kohlensäuremenge, so hat man

$$a + b = c,$$

$$a + 2b = \frac{43{,}9}{39{,}03}K,$$

letzteres nach den Faradayschen Gesetzen. Aus diesen beiden Gleichungen erhält man zunächst a und b.

Weiter ist zu beachten, dass für das ursprüngliche Natriumoxalat die Carbonate sich gebildet haben, nämlich an Stelle der Neu-

tralisation von KHO und $C_2H_4O_2$ zum Natriumoxalat die Neutralisation von KHO und CO_2 getreten ist, während zugleich eine gewisse Menge CO_2 entwichen ist. Also liegen hier die Verhältnisse so, als wenn Natriumoxalat durch Hydrolyse und Verbrennung zerfallen wäre, die Carbonate und ein Theil (der entwichenen) Kohlensäure sich gebildet hätten und die eigentliche Elektrolyse das Wasser betroffen hätte. Es seien nun die Moleculargewichte der beiden Carbonate, des Kaliumoxalats und der Kohlensäure m_a, m_b, m_c, m_K, die auf Molekeln bezogenen Neutralisationswärmen mit KOH: der Kohlensäure zu den beiden Carbonaten und der Oxalsäure zum Kaliumoxalat q_a, q_b, q_c, die Lösungswärme der gasförmig entwichenen Kohlensäure q_K, so hat man, indem wieder L_2 die Verbrennungswärme der Oxalsäure zu gelöster Kohlensäure und Wasser bedeutet, und c die Menge verbrannter Oxalsäure, K die entwichene Kohlensäure angiebt:

$$L_2 = Q + L_1 - \alpha i A - \frac{a q_a}{m_a} - \frac{b q_b}{m_b} + \frac{c q_c}{m_c} + \frac{K q_K}{m_K}.$$

Die molecularen Neutralisationswärmen für Milligrammmolekel sind angenommen zu

$$q_a = 20{,}184, \quad q_b = 11{,}016, \quad q_c = 28{,}28,$$

ausserdem ist

$$q_K = 5{,}88,$$

alles in Grammcalorien. Drei Versuche ergaben, bei 0° C., bei Stromstärken zwischen 0,33 und 0,37 Ampère und bei Potentialdifferenzen zwischen 3,6 und 3,9 Volt:

$a + b = 241{,}1$ mg	$a + b = 237{,}00$ mg	$a + b = 235{,}2$ mg
$a + 2b = 255{,}55 \frac{43{,}9}{39{,}03}$ mg	$a + 2b = 255{,}70 \frac{43{,}9}{39{,}03}$ mg	$a + 2b = 253{,}10 \frac{43{,}9}{39{,}03}$ mg
$a = 194{,}76$ mg	$a = 186{,}4$ mg	$a = 185{,}73$ mg
$b = 46{,}34$ „	$b = 50{,}6$ „	$b = 49{,}47$ „
$c = 293{,}92$ „	$c = 294{,}09$ „	$c = 291{,}10$ „
$K = 46{,}3$ „	$K = 50{,}6$ „	$K = 49{,}5$ „
$\frac{a q_a}{m_a} = 48{,}87$	$\frac{a q_a}{m_a} = 46{,}67$	$\frac{a q_a}{m_a} = 46{,}61$
$\frac{b q_b}{m_b} = 21{,}31$	$\frac{b q_b}{m_b} = 23{,}27$	$\frac{b q_b}{m_b} = 22{,}75$
$\frac{c q_c}{m_c} = 92{,}58$	$\frac{c q_c}{m_c} = 92{,}58$	$\frac{c q_c}{m_c} = 91{,}69$
$\frac{K q_K}{m_K} = 6{,}20$	$\frac{K q_K}{m_K} = 6{,}78$	$\frac{K q_K}{m_K} = 6{,}63$
$Q = 571{,}80$	$Q = 559{,}16$	$Q = 535{,}01$
$\frac{1}{J} i A = 579{,}31$	$\frac{1}{J} i A = 568{,}50$	$\frac{1}{J} i A = 543{,}73$
$L_1 = 223{,}45$	$L_1 = 223{,}56$	$L_1 = 221{,}28$

Damit bekommt man auf Milligrammmolekel bezogen in Grammcalorien:

$$L_1 = 74{,}70 \qquad L_2 = 74{,}46 \qquad L_3 = 74{,}49$$

im Mittel 74,55 als Verbrennungswärme zu gelöster Kohlensäure und Wasser. Zu Folge der Verbrennungsformel, die hier lautet:

$$H_2C_2O_4 + O = 2\,CO_2 + H_2O,$$

haben wir deshalb für die Verbrennungswärme zu gasförmiger (freier) Kohlensäure und Wasser $74{,}55 - 2 \times 5{,}88 = 62{,}79$. Thomsen's unmittelbare Untersuchungen ergaben 62, abermals in Uebereinstimmung mit der obigen Zahl.

Es war schon lange bekannt, dass, auch abgesehen von Nebenvorgängen, in Zersetzungszellen noch besondere Wärmen absorbirt oder entwickelt werden. Ich führe auch hierfür vor Allem die Untersuchungen Jahn's an.

Die Joulewärme Q kann immer dargestellt werden durch

$$3) \qquad Q = \alpha i^2 w,$$

welche Vorgänge auch in der Zersetzungszelle, überhaupt in dem Stromkreise stattfinden mögen. Gleich

$$4) \qquad Q = \alpha i A$$

ist sie nur, wenn in dieser Zelle, im Stromkreise, gar keine Vorgänge erfolgen. Nun sei eine Stromquelle gegeben und in ihrem Stromkreis eine Zersetzungszelle. Letztere denken wir uns so geartet, dass alle Vorgänge, welche Energieänderungen herbeizuführen vermögen, nur an den Elektroden dieser Zelle stattfinden. Das hängt in gewissen Fällen von diesen Elektroden selbst ab. Elektroden, an denen dann keine solche Vorgänge erfolgen, nennen wir unpolarisirbare, im Gegensatz zu polarisirbaren, an denen solche Vorgänge vorhanden sind. Unpolarisirbar sind z. B. Kupferelektroden in Kupfersulfatlösung, Zinkelektroden in Zinksulfatlösung, überhaupt Metalle des Salzes, welches das Elektrolyt bildet und die in der Lösung unter dem Einfluss der Ionen sich nur vergrössern oder verkleinern können.

Wir versehen die Zelle zuerst mit unpolarisirbaren Elektroden und dann mit polarisirbaren und messen in beiden Fällen die im Stromkreis entwickelte Wärme. Die beobachtete Wärmeänderung muss dann ein Maass für die Energie der Vorgänge in der Zersetzungszelle geben. Es genügt schon, eine der Elektroden zu ändern, die Anode, wie von Jahn geschehen. Sei im ersten Versuche die Wärme, welche die Stromquelle selbst in der Zeiteinheit entwickelt Q_0, die Stromintensität in Ampère i, der Widerstand der Stromquelle W, der des übrigen Stromkreises einschliesslich der Zersetzungszelle w, die elektromotorische Kraft der Batterie E, die Potentialdifferenz zwischen den Stellen, an

denen der übrige Stromkreis von der Batterie abgeht A, so haben wir:

5) $$iW + iw = E, \quad iw = A,$$

6) $$Q = \alpha i A, \quad \overline{Q} = Q_0 + \alpha i A.$$

$\overline{Q}$ bedeutet die im ganzen Stromkreis in der Zeiteinheit entwickelte Wärme. Jahn bezieht alles auf Stromeinheit und nimmt für diese 0,01 Amp. Alsdann haben wir bei dieser Stromeinheit:

7) $$(Q) = \frac{\alpha i A}{i}\, 0{,}01, \quad (\overline{Q}) = \frac{Q_0 + \alpha i A}{i}\, 0{,}01.$$

Im zweiten Versuche benutzen wir die gleichen Grössen mit Accenten. Durch die Vertauschung der unpolarisirbaren Anode der Zelle gegen eine polarisirbare soll keine Widerstandsänderung herbeigeführt sein, ebenso sollen Potentialdifferenz A und elektromotorische Kraft E der Stromquelle an sich keine Beeinflussung erfahren haben. Erweist sich nunmehr i' verschieden von i, so müssen in den Gleichungen unter 5) E und A jedenfalls durch andere Grössen ersetzt werden. Diese nennen wir $E - p$ und $A - p$ und haben

8) $$i'W + i'w = E - p, \quad i'w = A - p.$$

p bedeutet eine Spannung, die in Folge der Ersetzung der unpolarisirbaren Elektrode durch die polarisirbare in den Stromkreis eingeführt ist und mit der wir uns später zu beschäftigen haben. Sodann bekommen wir noch

9) $$Q' = \alpha i'^2 w = \alpha \frac{i'^2}{i^2} i^2 w = \alpha \frac{i'^2}{i^2} iA = \frac{i'^2}{i^2} Q,$$

die letzteren Beziehungen wegen der Gleichungen unter 5) und 6). Es wird aber auf 0,01 Amp. bezogen

10) $$(Q') = \alpha \frac{i'^2}{i^2} \frac{i}{i'} A\, 0{,}01, \quad (\overline{Q}') = \frac{Q_0' + \frac{i'^2}{i^2} \alpha i A}{i'}\, 0{,}01.$$

Und die Zersetzungsarbeit des Stromes von 0,01 Amp. in der Zeiteinheit ergiebt sich in Calorien gemessen aus:

11) $$(L) = (\overline{Q}) - (\overline{Q}') = \left(\frac{Q_0 + \alpha i A}{i} - \frac{Q_0' + \alpha i A \frac{i'^2}{i^2}}{i'} \right) 0{,}01.$$

Jahn[1]) hat alle in dieser Gleichung vertretenen Grössen einzeln gemessen, und zwar während die Zelle auf 0° C. und dann während sie auf 40° C. temperirt war, indess die Batterie sich in einem Eis-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 399 (1895); **26**, 385 (1898). Die Zahlen sind der zweiten Arbeit entnommen.

calorimeter von 0° C. befand. Die benutzte Stromquelle war eine Batterie von vier modificirten Elementen nach Warren de la Rue:

$$Zn,\ ZnCl_2\,aq\ |\ Ag_2Cl_2,\ Ag,$$

deren jedes eine elektromotorische Kraft von $E = (1{,}0136 - 0{,}000\,194\,\tau)$ Volt, wo τ die Temperatur in Celsiusgraden bedeutet, aufwies. Die Modificirung bestand in der Ersetzung des Zinkchlorids durch Zinkkaliumchlorid. Das Elektrolyt der Zersetzungszelle enthielt immer ein halbes chemisches Moleculargewicht des betreffenden wasserfreien Salzes in einem Liter Wasser gelöst. Die Dauer der Versuche betrug stets eine Stunde. Die Grösse α, das Wärmeäquivalent der Stromenergie, Volt × Ampère (= 1 Watt) ist mit

$$\alpha = 0{,}2362$$

angenommen.

Ich habe nur die Schlussergebnisse mitzutheilen.

Kupfersulfat				Zinksulfat			
i'	$(\overline{Q})$	$(\overline{Q'})$	(L)	i'	$(\overline{Q})$	$(\overline{Q'})$	(L)
	0° C.				0° C.		
0,008 912	36,12	22,62	13,50	0,004 742	36,78	14,44	22,34
0,008 938	36,12	22,75	13,37	0,004 832	36,78	14,53	22,25
0,011 817	36,12	22,95	13,07	0,006 146	36,53	14,34	22,21
0,014 392	36,12	22,82	13,30	0,006 109	36,53	14,67	21,86
				0,006 133	36,15	13,75	22,40
				0,006 124	36,15	13,62	22,53
	40° C.				40° C.		
0,009 356	36,12	23,89	12,23	0,005 646	36,78	16,06	20,72
0,009 529	36,12	23,82	12,30	0,005 497	36,78	15,76	21,02
0,013 660	36,12	24,34	11,78	0,007 254	36,53	15,51	21,02
0,013 827	36,12	24,05	12,07	0,007 330	36,53	15,46	21,07
				0,007 203	36,15	14,99	21,16
				0,007 207	36,15	14,86	21,29
	Cadmiumsulfat				Kupfernitrat		
	0° C.				0° C.		
0,006 244	36,33	16,62	19,71	0,009 010	36,25	22,74	13,51
0,006 284	36,33	16,42	19,91	0,009 098	36,25	22,80	13,45
	40° C.			0,013 255	36,18	23,13	13,05
				0,013 678	36,18	22,97	13,21
0,006 527	36,33	17,77	18,56	0,010 860	36,18	22,94	13,24
0,006 847	36,33	17,76	18,57		40° C.		
				0,009 797	36,25	24,19	12,06
				0,009 798	36,25	24,00	12,25
				0,015 287	36,18	24,03	12,15
				0,015 867	36,18	24,20	11,98

Im Durchschnitt fallen die Zahlen für (L) mit steigender Stromstärke der Zersetzung. Lässt man dieses mit Jahn ausser Acht, so erhält man als Mittelwerthe für 1 Ampèrestunde:

		$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$Cu(NO_3)_2$
L	0^0	1333	2226	1981	1330
	40^0	1209	2105	1857	1211

(L) nimmt also mit steigender Temperatur ab, und es ist

$$(L) = 1333\ (1 - 0{,}0023\,\tau), \quad 2226\ (1 - 0{,}0014\,\tau),$$
$$(L) = 1981\ (1 - 0{,}0016\,\tau), \quad 1330\ (1 - 0022\,\tau).$$

Um auf die Wärme zu gelangen, die in der Zelle zur Zersetzung eines Aequivalents in der Stunde erforderlich ist, hätte man die Zahlen für (L) mit 0,05363 zu multipliciren, falls man sich auf Milligrammmolekeln bezieht. So bekommt man

$CuSO_4$	$Q_\tau = 71{,}48\ (1 - 0{,}0023\,\tau)$
$ZnSO_4$	$Q_\tau = 119{,}37\ (1 - 0{,}0014\,\tau)$
$CdSO_4$	$Q_\tau = 106{,}23\ (1 - 0{,}0016\,\tau)$
$Cu(NO_3)_2$	$Q_\tau = 71{,}32\ (1 - 0{,}0022\,\tau)$

und für 20° C.:

	$CuSO_4$	$ZnSO_4$	$CdSO_4$	$Cu(NO_3)_2$	$Ag_2(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$
$\overline{Q}_{20} =$	68,16	116,13	102,90	68,13	47,30	89,15

Die beiden letzten Zahlen sind ebenfalls von Jahn ermittelt.

Unmittelbare Bestimmungen von Thomsen nun ergaben für die Bildungswärmen dieser Salze bei etwa gleicher Temperatur:

$Q =$	56,00	106,09	89,88	52,41	16,78	68,07

Der Wärmeverlust der Batterie ist hiernach grösser als zur Zersetzung der Salze selbst erforderlich wäre, und zwar um die Beträge:

$\Delta =$	12,16	10,04	13,02	15,72	30,52	21,08

Also muss in der Zersetzungszelle noch in anderer Weise Wärme absorbirt worden sein, als durch die Zersetzung des Elektrolyts.

Bei der ganz homogenen Beschaffenheit des Elektrolyts ist anzunehmen, dass diese Wärme an den Elektroden localisirt ist. Zu ihrer Ermittelung bieten sich nun zwei Wege, der erste lehrt ihren ganzen Betrag kennen, der zweite als Summe zweier Theile je einen Theil an einer der beiden Elektroden.

Wir haben, um den ersten Weg zu beschreiten, wenn $\overline{Q}$ den gesammten Wärmeverlust der Batterie bedeutet, Q_e die Zersetzungswärme, Q die Joulewärme auf Zeiteinheit bezogen:

$$\overline{Q} = Q_e + \Delta - Q$$

und da ferner nach den Gleichungen unter 5) bis 9) sein muss

$$\overline{Q} = -Q + \alpha i p,$$

so wird

12) $$\alpha i p = Q_e + \Delta, \quad \Delta = \alpha i p - Q_e.$$

Die Grösse p ist die elektromotorische Kraft der Polarisation der Elektroden, von der später zu sprechen sein wird. Sie lässt sich als Contactkraft zwischen den Elektroden bezw. den an den Elektroden haftenden Ionen und dem Elektrolyt bestimmen. Jahn[1]) hat sie für die oben genannten Zusammensetzungen ermittelt. Die Temperatur war 0°, und 34° C., die Concentration eine Molekel auf 200 ccm Wasser (wie wohl anzunehmen ist). Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Elektrolyt	p in Volt		$p_0 - p_{34}$	$\frac{p_0 - p_{34}}{34}$	p_{20}
	0°	34°			
$CuSO_4$	1,660	1,546	0,114	0,003 35	1,593
$ZnSO_4$	2,715	2,614	0,101	0,002 97	2,655
$CdSO_4$	2,364	—	—	0,003 20?	2,300?
$Cu(NO_3)_2$	1,636	1,526	0,110	0,003 24	1,572
$Ag_2(NO_3)_2$	1,220	1,165	0,055	0,001 62	1,188
$Pb(NO_3)_2$	2,143	2,061	0,082	0,002 41	1,105
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	2,043	1,979	0,064	0,001 88	2,005
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	2,624	—	—	—	—
H_2SO_4	2,388	—	—	—	—
Na_2SO_4	3,130	—	—	—	—
K_2SO_4	3,118	—	—	—	—

Da in den obigen Angaben die Secunde, hier die Stunde Zeiteinheit ist, haben wir die Werthe für p_{20} zu multipliciren mit 0,2362 × 0,053 63 × 3600 = 45,594, um die Stundenwärmen in Grammcalorien bei Zersetzung von je ein Milligrammäquivalent zu erhalten. Man bekommt so

$$\alpha i p = 72{,}63;\ 121{,}05;\ 104{,}87;\ 71{,}67;\ 54{,}17;\ 96{,}43;\ 91{,}41.$$

Die Zahlen sollten mit den entsprechenden, für die $\overline{Q}_{20}$ gegebenen übereinstimmen, sie sind sämmtlich grösser als die letzteren. Gleichwohl kann die Abweichung angesichts der so bedeutenden Schwierigkeiten der Untersuchung nicht als erheblich bezeichnet werden. Es ist auch möglich, dass es sich bei den beobachteten Wärmeverlusten doch auch noch um andere Wärmen handelte als bloss Zersetzungswärmen und an den Elektroden localisirten Wärmen. Jahn giebt für die $\alpha i p$ noch eine Vergleichung mit unmittelbar bestimmten Wärmen $\overline{Q}$, die von Favre herrühren. Da er dabei $p = p_{0^0}$ setzt, sollten letztere Wärmen gleichfalls für 0° gelten. Ich füge noch die von ihm selbst für diese Temperatur 0° ermittelten, oben zusammengestellten hinzu:

[1]) Wiedem. Ann. 28, 498 (1886).

Elektrolyt	$\alpha i p_0^0$		$\overline{Q}_0^0$
	Jahn	Favre	
$CuSO_4$	76,51	76,06	71,48
$ZnSO_4$	125,14	132,98	119,37
$CdSO_4$	108,96	108,94	106,23
$Cu(NO_3)_2$	75,41	75,54	71,32
$Ag_2(NO_3)_2$	56,23	—	—
$Pb(NO_3)_2$	98,78	—	—
$Pb(C_2H_3O_2)_2$	94,17	—	—
$Cu(C_2H_3O_2)_2$	69,65	—	—
$Zn(C_2H_3O_2)_2$	120,95	—	—
H_2SO_4	110,07	109,48	—
Na_2SO_4	144,27	—	—
K_2SO_4	143,72	—	—

Auch nach den Versuchen von Favre, die gleichfalls calorimetrisch ausgeführt sind, haben Jahn's Beobachtungen für den Wärmeverlust zu kleine Werthe ergeben. Also wäre der Grund der Abweichung von den aus der Polarisation berechneten wohl nicht in besonderen Nebenvorgängen zu suchen. Es besteht aber kein Anlass, die letzten Ermittelungen Jahn's zu beanstanden.

Der zweite Weg bietet sich aus der Ueberlegung, dass an der Grenze der Elektroden und des Elektrolyts Peltiereffecte auftreten müssen, sobald der Strom die Zersetzungszelle durchfliesst. Wenn beide Elektroden aus demselben Metall bestehen, muss, da nur eine, und zwar dieselbe Flüssigkeit beide umspült, dieser Effect an beiden gleich und entgegengerichtet sein. Es wird also eine besondere Peltierwärme nicht zum Vorschein kommen. Das war auch nicht, wie wir sahen, der Fall bei den Versuchen mit den unpolarisirbaren Elektroden. Bestehen jedoch, wie in den zweiten Versuchen, die Elektroden aus von einander verschiedenen Metallen, so kann der Peltiereffect an der einen Elektrode den an der anderen überwiegen, und dann ist der gemessene Wärmeverlust der Batterie zu einem Theil Zersetzungswärme, zum anderen aber Peltiereffect. Jahn hat auch hierüber Berechnungen angestellt. Er bestimmte[1]) den Peltiereffect für den Uebergang des Stromes zwischen der betreffenden Lösung und der Elektrode, die immer aus dem Metall der Lösung bestand, unmittelbar. Dabei war die Elektrode bald Anode, bald Kathode und sie befand sich mit einem Theil

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 415 (1895). Die früheren Bestimmungen [Wiedem. Ann. **34**, 769 (1888)] hat Jahn selbst als unrichtig bezeichnet, weil die Strömungen innerhalb der Lösung nicht ausgeschlossen waren, die sich bei der großen Dauer der Versuche bemerkbar machen müssen.

der Zersetzungszelle in einem Calorimeter. Da die Joulewärme nicht umkehrbar ist, hat man für die ganze Wärmeentwickelung, je nachdem diese Elektrode Kathode oder Anode ist

13) $$Q_K = x\alpha i^2 w t - \Pi i t,$$

14) $$Q_A = x\alpha i^2 w t + \Pi i t,$$

woselbst x den Antheil der Joulewärme bedeutet, die in dem betreffenden, die Elektrode enthaltenden Theil der Zelle entstand und Π den Peltiereffect für Stromeinheit und Zeiteinheit. Die Gleichungen geben

15) $$\Pi = \frac{Q_A - Q_K}{2 i t}$$

und auf einen Strom, der ein Milligrammäquivalent in der Stunde zersetzt, bezogen

16) $$\Pi' = \frac{Q_A - Q_K}{2 i}\ 0{,}053\,63 \text{ g-Calorien.}$$

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

i	Q_A	Q_K	Π' absolut	
	Kupfer in Kupfersulfat			
0,014 109	88,81	75,60	9,86	9,37
0,017 357	145,30	139,36	9,31	
0,024 464	229,35	221,18	8,93	
	Zink in Zinksulfat			
0,024 126	212,25	203,46	9,75	9,34
0,024 520	221,34	213,13	8,92	
	Cadmium in Cadmiumsulfat			
0,024 252	219,11	212,11	7,72	7,61
0,024 077	222,28	215,43	7,50	

Die Zahlen gelten für 0° C.

Man kann zur Kenntniss der Grössen Π' noch auf anderem Wege gelangen. Es ist nämlich nach Gleichung 35_2), S. 361 vom Bd. 3, 1 dieses Werkes als entwickelte Wärme gerechnet

17) $$\Pi' = -i\alpha\vartheta\frac{\partial A}{\partial \vartheta}t.$$

Hierin bedeutet aber $\vartheta\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ die thermoelektrische Potentialdifferenz an der Contactstelle der betreffenden beiden Stoffe. Aus den Versuchen der Herren Bouty und Gockel theilt Jahn die Werthe mit:

	$\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$	Mittel in Volt
Kupfer | Kupfersulfat	0,000 754 (Gockel)	0,000 756
„ „	0,000 757 (Bouty)	
Zink | Zinksulfat	0,000 760 (Gockel)	0,000 763
„ „	0,000 766 (Bouty)	
Cadmium | Cadmiumsulfat	0,000 658 (Bouty)	0,000 658

Hiernach wäre für $\vartheta = 273$ absolut für diese Combinationen

$$\Pi'_0 = 9{,}38;\ 9{,}47;\ 8{,}17.$$

Die Zahlen für die beiden ersten Combinationen stimmen sehr auffallend mit den von Jahn ermittelten überein, die für die letzte Combination ist berechnet freilich grösser als gefunden. Gleichwohl berechtigt diese Gegenüberstellung zu der Annahme, dass der Clausius-Thomsonsche Satz auch für die thermoelektrische Kraft zwischen Metallen und ihren Salzen gültig ist. Man kann aber mit Hülfe der Gleichung 17) die Π' auch für beliebige Temperaturen ableiten. So erhält man für 20° C.

Kupfer | Kupfersulfat	an	Kathode	$\Pi'_K = -10{,}07$
Zink | Zinksulfat	„	„	$\Pi'_K = -10{,}17$
Cadmium | Cadmiumsulfat	„	„	$\Pi'_K = -8{,}77$
Kupfer | Kupfernitrat	„	„	$\Pi'_K = -10{,}07$
Silber | Silbernitrat	„	„	$\Pi'_K = +2{,}35$
Blei | Bleinitrat	„	„	$\Pi'_K = -2{,}43$

Das wären also die an der Kathode entwickelten umkehrbaren Wärmen, positiv, wenn Erwärmung der Kathode erfolgt, negativ bei Abkühlung der Kathode. Aus den Zahlenwerthen für Δ ergäben sich dann für die an der Anode entwickelten umkehrbaren Wärmen bei gleicher Temperatur 20° C.

Platin | Kupfersulfat	an	Anode	$\Pi'_A = +22{,}23$
Platin | Zinksulfat	„	„	$\Pi'_A = +20{,}21$
Platin | Cadmiumsulfat	„	„	$\Pi'_A = +21{,}79$
Platin | Kupfernitrat	„	„	$\Pi'_A = +25{,}79$
Platin | Silbernitrat	„	„	$\Pi'_A = +28{,}17$
Platin | Bleinitrat	„	„	$\Pi'_A = +23{,}51$

Jahn macht darauf aufmerksam, dass die so ermittelten Peltierwärmen an der Anode nicht erheblich von einander verschieden sind. Alle stellen eine Erwärmung der Platinanoden dar.

Nachträglich seien noch die von Herrn Gockel[1]) ausgeführten Bestimmungen genauer mitgetheilt, weil sie unter Benutzung von Untersuchungen des Herrn Braun gleichfalls zur Vergleichung der in elektrolytischen Zellen verbrauchten Wärmen dienen. Sie erstreckten sich also, wie bemerkt, auf die Grösse $\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ an der Berührungsstelle von Metallen mit Lösungen ihres Salzes. Die Temperatur, für die sie gelten, ist 15° C., als Stelle gilt die Kathode, als Stromrichtung, die von der Lösung zum Metall. Die Grammcalorien für Milligrammäquivalente in der Stunde ergeben sich nach Multiplication mit $0{,}2362 \times 3600 \times 288 \times 0{,}05363 = 13133$. Ac steht für $(C_2H_3O_2)$. Die Lösungen enthielten eine halbe Molekel in einem Liter Wasser:

Metall ← | Salz	$\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ Volt	$\Pi'_{15^0\,C.}$	q	ε	$\varepsilon - q$
Cu | $CuSO_4$ . . .	+ 0,000 754	— 9,90	56	38 bis 18	— 38 bis — 18
Zn | $ZnSO_4$	+ 0,000 760	— 9,98	106	88 bis 58	— 48 bis — 18
Cu | $CuAc_2$	+ 0,000 660	— 8,67	50,3	—	—
Pb | $PbAc_2$	+ 0,000 176	— 2,31	65,8	—	—
Zn | $ZnAc_2$	+ 0,000 693	— 9,10	101	—	—
Cd | $CdAc_2$	+ 0,000 503	— 6,61	86	—	—
Zn | $ZnCl_2$	+ 0,000 562	— 7,38	112,5	97,5	— 15,0
Cd | $CdCl_2$	+ 0,000 562	— 7,38	96,3	79,5	— 16,8
Zn | $ZnBr_2$	+ 0,000 675	— 8,87	91,0	83,5	— 7,5
Cd | $CdBr_2$	+ 0,000 632	— 8,30	71,44	69,0	— 2,4
Zn | ZnJ_2	+ 0,000 602	— 7,91	60,60	59,0	— 1,6
Cd | CdJ_2	+ 0,000 594	— 7,8	—	4,7	—

In allen Fällen kühlt sich bei der angegebenen Stromrichtung die Kathode ab. Die vierte Spalte enthält unter q die Bildungs- bezw. Zersetzungswärme des betreffenden Salzes nach J. Thomsen's Bestimmungen, die fünfte die Stromwärme ε, welche bei einer solchen Zersetzung verbraucht wurde nach den Untersuchungen des Herrn Braun, die wir noch zu discutiren haben werden, die letzte endlich die Differenz $\varepsilon - q$. Man sieht, dass diese Differenz bald grösser ist als Π', bald kleiner, so dass die Abweichung zwischen der Zersetzungswärme q und dem in der Zelle zu erwartenden Wärmeverbrauch nicht vollständig durch den Peltiereffect zu erklären sein würde.

Entsprechende Versuche und Berechnungen hat Herr Gockel auch für Zusammenstellungen von obigen Combinationen ausgeführt, die als Elemente zu bezeichnen sind.

[1]) Wiedem. Ann. 28, 618 (1885).

Element ←	$\frac{\vartheta A}{\partial \vartheta}$ Volt	$\Pi'_{15^0 C.}$	$\varepsilon - q$
Zn | $ZnAc_2$ | $CuAc_2$ | Cu .	— 0,000 025	+ 0,3	+ 1,8
Zn | $ZnAc_2$ | $PbAc_2$ | Pb .	— 0,000 444	+ 6,0	+ 9,5
Zn | $ZnAc_2$ | $CdAc_2$ | Cd .	— 0,000 190	+ 2,5	0
Cd | $CdAc_2$ | $PbAc_2$ | Pb .	— 0,000 275	+ 3,6	+ 9,4
Cd | $CdAc_2$ | $CuAc_2$ | Cu .	+ 0,000 157	— 2,0	+ 1,8
Pb | $PbAc_2$ | $CuAc_2$ | Cu .	+ 0,000 385	— 5,1	— 7,0
Zn | $ZnSO_4$ | $CuSO_4$ | Cu .	+ 0,000 034	— 0,5	0
Zn | ZnJ_2 | CdJ_2 | Cd . . .	— 0,000 090	+ 1,20	+ 4,9
Zn | $ZnBr_2$ | $CdBr_2$ | Cd .	— 0,000 028	+ 0,37	+ 5,1
Zn | $ZnCl_2$ | $CdCl_2$ | Cd . .	—	—	+ 3,7

Sie führen zu den gleichen Ergebnissen.

Sodann erwähne ich noch die sehr eingehenden Untersuchungen des Herrn Gill[1]), die sich auf die Peltiereffecte beziehen und wenn auch nicht quantitativ doch qualitativ bemerkenswerthe Ergebnisse hatten.

Zunächst zeigt sich, dass für ein Elektrolyt zwischen zwei gleichen Elektroden die Effecte an der Anode und der Kathode sich in der That ausgleichen; es entstand an der einen Elektrode soviel Wärme als an der anderen verschwand. Damit sind die Zeichen in den Gleichungen 13) und 14) gerechtfertigt. Ferner fand sich die entwickelte Wärme (positiv oder negativ) immer proportional der Stromstärke. So war in willkürlichen Einheiten:

Cu in $CuSO_4$			Zn in $ZnSO_4$		
Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit	Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit
10 Proc.	328	+ 198	10 Proc.	245	+ 298
	245	+ 191		109	+ 302
	82	+ 194		76	+ 303
5 „	295	+ 179	5 „	216	+ 286
	225	+ 182		149	+ 291
	100	+ 180		93	+ 291
2,5 „	285	+ 147	2,5 „	225	+ 231
	159	+ 157		164	+ 226
	65	+ 153		141	+ 235

[1]) Wiedem. Ann. **40**, 115 (1890).

Ag in $AgNO_3$		
Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit
2,5 Proc.	430	— 118
	230	— 104

Gleiches fand sich in mehreren Fällen, auch wenn die Elektroden nicht aus dem Metall des Salzes bestanden, so:

Pt in K_2SO_4			Pt in HNO_3		
Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit	Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit
5 Proc.	305	+ 447	5 Proc.	410	300
	178	+ 472		188	297
5 „ (ausgekocht)	259	+ 277			
	160	+ 300			

In allen diesen Fällen sind also die Gleichungen unter 13), 14) überhaupt gerechtfertigt.

In anderen Fällen aber sank die procentische Wärmeentwickelung sehr bedeutend mit absteigender Stromstärke, wie folgende Zahlen feststellen:

Pt in KBr			Pt in KJ		
Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit	Gehalt der Lösung	Stromstärke	Erwärmung an der Anode für Stromeinheit
5 Proc.	440	463	5 Proc.	275	100
	348	288		164	9
			5 „ (ausgekocht)	393	216
				305	105

Diese Unregelmässigkeit ist, wie Herr Gill meint, wahrscheinlich bedingt durch starke Zersetzung des Elektrolyts.

Die mitgetheilten Zahlen für Cu in $CuSO_4$, Zn in $ZnSO_4$ und andere für Cd in $CdSO_4$ thun dar, dass der Effect mit fallender Concentration abnimmt. Für Nickel in Nickelsulfat jedoch bleibt er fast constant.

Wegen der sonstigen Beobachtungen hinsichtlich dieser Effecte, die bei den Untersuchungen zu grosser Vorsicht mahnen, sei auf die Abhandlung verwiesen.

Auch für die thermoelektrischen Verhältnisse zwischen Elektrolyten sind einige Untersuchungen vorhanden. Den Bestimmungen des Herrn Gockel[1]) entnehme ich folgende Zahlen:

Elektrolyte ←	$\left(\frac{\partial A}{\partial \vartheta}\right)_{15^0\,C.}$	$\pi'_{15^0\,C.}$
$CuSO_4 \mid ZnSO_4$	+ 0,000 040	— 0,53
$CuAc_2 \mid ZnAc_2$	+ 0,000 008	— 0,11
$ZnAc_2 \mid CdAc_2$	+ 0,000 000	— 0,00
$CuAc_2 \mid CdAc_2$	+ 0,000 000	— 0,00
$PbAc_2 \mid ZnAc_2$	+ 0,000 073	— 0,96
$PbAc_2 \mid CdAc_2$	+ 0,000 054	— 0,71
$PbAc_2 \mid CuAc_2$	+ 0,000 133	— 1,75
$ZnCl_2 \mid CdCl_2$	+ 0,000 009	— 0,12
$ZnBr_2 \mid CdBr_2$	+ 0,000 015	— 0,20
$ZnJ_2 \mid CdJ_2$	+ 0,000 082	— 1,07

Die Einheiten sind die gleichen wie früher (S. 844). Man sieht, dass die Kräfte ebenso wie die Wärmen sehr geringfügig sind, meist kommen sie gegen die entsprechenden Grössen an den Elektroden kaum in Frage.

Nach Herrn Donle's[2]) Untersuchungen sind die thermoelektrischen Kräfte auch zwischen Elektrolyten nicht proportional der Temperaturdifferenz zwischen der warmen und der kalten Berührungsstelle, $\frac{\partial A}{\partial \vartheta}$ ist also keine Constante, die Kraft nimmt mit steigender solcher Differenz bald langsamer, bald rascher zu als diese Differenz. Ersteres gilt bei den Combinationen $CuSO_4 \mid ZnSO_4$, $CuSO_4 \mid Na_2SO_4$, $CuSO_4 \mid H_2O$, $CuSO_4 \mid CuCl_2$, $Na_2SO_4 \mid NaCl$, $NaCl \mid (NH_4)Cl$, $BaCl_2 \mid NaCl$, letzteres für $NaCl \mid H_2O$, $NaCl \mid HCl$, $NaCl \mid SrCl_2$, $NaCl \mid CuCl_2$, $Na_2SO_4 \mid H_2SO_4$, $ZnSO_4 \mid H_2O$, $ZnSO_4 \mid H_2SO_4$, $ZnSO_4 \mid Na_2SO_4$, $CuSO_4 \mid FeSO_4$, $CuSO_4 \mid H_2SO_4$ u. s. f. Eine Regel ist mit Sicherheit nicht abzuleiten, nur scheint die Kraft der Sulfate gegen Schwefelsäure immer mit steigender Temperaturdifferenz rascher zu wachsen als diese Differenz. Ausserdem hängt die Kraft von der Concentration jeder der Lösungen ab, indem sie mit Ansteigen dieser Concentration bald zunimmt, bald abnimmt, oder zunimmt, um wieder abzunehmen u. s. f. Die Kräfte sind immer geringfügig, die höchst beobachteten, für eine Temperaturdifferenz von mehr als 40°, erreichen kaum den Betrag von 0,015 Volt. Das gilt alles auch von den Peltiereffecten zwischen Elektrolyten.

[1]) Wiedem. Ann. **24**, 635 (1885). — [2]) Ibid. **28**, 574 (1886), woselbst auch Wild's Versuche besprochen sind.

Aus all' diesen Ermittelungen erhellt, dass bei Betrachtung der Energien, die in elektrolytischen Vorgängen zu berücksichtigen sind, neben den chemischen Energien vor allem die thermoelektrischen in Rechnung gezogen werden müssen. Ich unterbreche aber hier die weiteren Untersuchungen, um sie später wieder aufzunehmen, nachdem eine Reihe von anderen Untersuchungen dargelegt sind, mit denen sie sich verweben. Der Abschnitt selbst möge mit einer nicht uninteressanten Berechnung geschlossen werden, die von Herrn Ebert[1]) herrührt. Zwei entgegengesetzt geladene Atome in der Entfernung r von einander ziehen sich mit der Kraft $\frac{e^2}{r^2}$ an, wenn e die Ladung jedes der Atome bedeutet. Zu ihrer vollständigen Trennung bedarf es also einer Arbeit $\frac{e^2}{r}$. Ist d der Durchmesser eines der Atome, und beachten wir, dass infolge der Atomschwingungen in der Molekel die Ladungen auch noch in den Atomen selbst schwingen müssen, so wird r von 0 bis zu einem Vielfachen von d schwanken. Es wird angenommen, dass man im Durchschnitt $r = \frac{d}{2}$ ansetzen darf. Die Arbeit ist dann $\frac{e^2}{d/2}$. Da es sich nur um Grössenordnungen handelt, kommt es auch nicht sehr darauf an, ob man für r das $\frac{d}{2}$ ansetzt oder ein anderes Vielfaches. Ist z die Zahl Molekeln in einem Aequivalentgewicht des betreffenden Stoffes, so wäre hiernach die zur Zersetzung dieser Masseneinheit erforderliche Arbeit gegen die elektrische Anziehung der Atome $\frac{z e^2}{d/2}$. Für e wird die von Herrn Richarz ermittelte Zahl $1{,}29 \times 10^{-10}\,\mathrm{cm}^{3/2}\,\mathrm{g}^{1/2}\,\mathrm{sec}^{-1}$ angesetzt. d ist für Wasserstoff etwa 10^{-8} cm, z etwa $2 \times 6{,}7 \times 10^{23}$. Damit bekommt man für jene Arbeit $A = 4{,}3 \times 10^{12}$ Erg. Nun ergiebt sich aus gewissen Untersuchungen des Herrn E. Wiedemann, dass zur Zersetzung von 2 g Wasserstoff $1{,}28 \times 10^5$ g-Calorien, also $1{,}1 \times 10^{13}$ Erg erforderlich sind. Diese Zahl nun stimmt mit der für A in der Grössenordnung durchaus. Herr Ebert zieht deshalb den Schluss, der ja auch anderweitig schon geltend gemacht worden ist, dass die gesammte, zur Dissociation von Wasserstoff erforderliche Arbeit allein zur Ueberwindung der elektrischen Anziehungen der Ionenladungen verwendet wird. Und weiter, dass die chemischen Affinitätskräfte wesentlich elektrischer Natur sind, dass die elektrostatischen Kräfte, welche diese Ladungen auf einander ausüben, bei weitem (nach Helmholtz) „die mächtigsten unter den von den Atomen überhaupt ausgeübten Kräften sind und dass im Speciellen eventuelle chemische Kräfte der geladenen Atome nur verschwindend klein gegenüber den

[1]) Wiedem. Ann. 50, 255 (1893).

elektrischen Kräften derselben sein können". Indessen steht einer solchen Ansicht doch sehr vieles entgegen. Vor allem ist die Berechnung für einen Stoff geführt, der nicht in Ionen zerfällt, denn der Regel nach werden Ionen nicht von einfachen Stoffen geliefert, man kann also nicht annehmen, dass in Wasserstoffmolekeln positive und negative Ladungen vorhanden sind. Zweitens aber geben selbst zusammengesetzte Stoffe nicht immer geladene Ionen, z. B. nicht, wenn die Dissociation thermisch erfolgt, sondern nur unter gewissen Umständen. Es fehlen dann, trotz Dissociation, die Ladungen, also auch die elektrischen Kräfte, während die Arbeit zur Dissociation in gleicher Grösse erforderlich ist[1]). Doch habe ich über die Energieschwierigkeiten, mit denen die Ionenlehre kämpfen muss, schon eingehend gesprochen (S. 502 ff.). Alles was man durch solche Berechnungen nach Lage der Wissenschaft wahrscheinlich machen kann, ist, dass chemische Kräfte quantitativ elektrischen Kräften entsprechen, nicht aber, dass sie qualitativ ihnen gleichen, elektrische Kräfte sind.

103. Elektrolyse und galvanische Erzeugung des elektrischen Stromes.

„Die nothwendige Bedingung dafür", sagt Herr F. Braun[2]), „dass eine Combination von Stoffen einen Strom erzeugen kann, besteht darin, dass umgekehrt ein Strom im Element elektrolytische Action ausübt. Nicht auf Processe, die auch an den nicht zu einem Element combinirten Stoffen stattfinden, kommt es an, sondern nur auf diejenigen, die mit dem Stromdurchgange wie Ursache und Wirkung verknüpft sind." In der That giebt es ja viele chemische Wirkungen ohne Stromerzeugung und viele Stromwirkungen ohne chemische Aenderungen. Entscheidend ist also der Zusammenhang zwischen Stromerzeugung und Elektrolyse, eines bedingt das andere.

a) Erste Theorie des galvanischen Stromes, Untersuchungen über die Verwandelbarkeit chemischer Energie in elektrische.

Die ältere von W. Thomson (jetzt Lord Kelvin) und Helmholtz herrührende Theorie nahm an, dass in galvanischen Elementen die ganze chemische Energie der elektrolytischen Erscheinungen sich in Stromenergie umsetzt. Die Stromenergie ist iAt, die zersetzte Menge des Elektrolyts ait, also die entsprechende Zersetzungswärme $Q = cait$, und wenn man die Zersetzungswärme für Zeiteinheit und Stromeinheit mit q bezeichnet, $Q = qit$. Trifft nun jene Theorie zu, so wäre in absoluten Einheiten $iAt = Jqit$, oder

$$1) \qquad A = Jq.$$

[1]) Ueber die scheinbare Ladung von Gasen nach der Elektrolyse vergl. W. Kösters in Wiedem. Ann. 69, 12 (1899). — [2]) Ibid. 17, 595 (1882).

Nimmt man die elektromotorische Kraft eines Elements, etwa des Daniell'schen, als Einheit und bezeichnet die ihm zugehörigen Werthe mit A_D, q_D, so hat man

2) $$\frac{A}{A_D} = \frac{q}{q_D}.$$

Thomson verificirte seine Theorie eben an dem Daniell'schen Element nach Bestimmungen von Joule. Sehr sorgfältig sind Elemente von J. Thomsen[1]) untersucht worden, namentlich indem er in seiner klassischen Weise die Wärmetönungen der chemischen Vorgänge in diesen Elementen maass. Die elektromotorischen Kräfte ermittelte er theilweise selbst, theilweise entnahm er sie aus den Ermittelungen anderer Forscher. Die Elemente hatten zwei Elektrolyte. Es waren das Daniell'sche Element, das Regnauld'sche, das Pincus'sche; drei Elemente nach Bunsen, davon eines mit Chromsäure an Stelle der Salpetersäure; ein von ihm selbst hergestelltes, dem Bunsen'schen entsprechendes Element, das jedoch statt Zink und Zinksulfat Kupfer und Kupfersulfat enthielt, und endlich ein Element nach Ponci. Alle Elemente hatten unpolarisirbare Elektroden und es handelte sich um ein Elektrolyt, das zersetzt und eines, das regenerirt wurde. Die beiden Wärmen, bezogen auf je eine Grammmolekel, sind absolut mit q_1, q_2 bezeichnet. $q_1 - q_2$ giebt dann die chemische Energie der Vorgänge im Element. Die folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse, das zuerst stehende Elektrolyt ist immer das regenerirte.

Element	q_1 Gramm-calorien	q_2 Gramm-calorien	Chemische Energie $= q_1 - q_2$ absolut	relativ	Elektromotorische Kraft relativ
1. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $CuSO_4Aq$ | Cu . . .	106 090	55 960	50 130	1	1
2. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $CdSO_4Aq$ | Cd . . .	106 090	89 500	16 590	0,33	0,33
3. Zn | $ZnCl_2Aq$ | Ag_2Cl_2 | Aq	112 840	58 760	54 080	1,08	1,065
4. Zn | $ZnSO_4Aq$ | HNO_3 hydr. | Kohle	106 090	10 010	96 080	1,92	1,86
5. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $^1/_3(HNO_3 + 7H_2O)$ | Kohle	106 090	23 280	82 810	1,65	1,69
6. Zn | $ZnSO_4Aq$ | $^1/_3(H_2CrO_4)$ | Kohle	106 090	6 300	99 790	1,99	1,85
7. Cu | $CuSO_4Aq$ | HNO_3 hydr. | Kohle	55 960	10 010	45 950	0,92	0,88
8. Fe | $FeCl_2Aq$ | Fe_2Cl_6Aq | Kohle . .	99 950	55 520	44 430	0,89	0,90

Die Zahlen der beiden letzten Spalten stimmen mit einander gut überein, sie sprechen also zu Gunsten der Thomson'schen Theorie, wonach

3) $$A = C(q_1 - q_2)$$

wäre.

[1]) Wiedem. Ann. 11, 246 (1880). Die Zusammenstellung S. 265 enthält einige Druckfehler und ist mit der S. 260 ff. zu vergleichen.

Indessen ist doch früh erkannt worden, dass diese Theorie unter Umständen auch zur Erfahrung in Widerspruch steht.

Herrn F. Braun[1]) ist nach vielen früheren vereinzelten Bestimmungen die erste vollständige Untersuchung des Zusammenhanges zwischen den Wärmevorgängen in galvanischen Elementen und der Stromenergie zu verdanken. Die Wärmetönungen entnimmt er den thermochemischen Bestimmungen des Herrn J. Thomsen. Die elektromotorischen Kräfte eigenen besonderen Untersuchungen.

Er schreibt zunächst

4) $$A = Cq.$$

Dann muss also C eine universelle Constante sein. Nun bemerkt er, dass im Daniell'schen Element $Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$, in welchem Kupfer aus $CuSO_4$ abgeschieden wird und Zink in Lösung geht, die Bildungswärme einer Molekel von $ZnSO_4$ 106000 Grammcalorien, diejenige einer Molekel von $CuSO_4$ 56000 Grammcalorien beträgt. Die Energie aller chemischen Vorgänge im Daniell'schen Element ergiebt also 50000 Grammcalorien (genauer 50130) oder 50 Kilogrammcalorien, oder 100 Halbkilogrammcalorien. Setzen wir also die elektromotorische Kraft eines Daniellelements gleich 100, und drücken q in halben Kilogrammcalorien aus, so ist allgemein $C = 1$ und

5) $$A = q.$$

Nun bringt er erst Beispiele bei, in denen die Thomson'sche Theorie sich als zutreffend erweist, nämlich:

Element	A	$q = q_1 - q_2$	$A - q$	
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$				
Zn nicht amalgamirt	98,9	+ 100	— 1,1	
Zn amalgamirt	100	+ 100	—	
$Cd \mid CdSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$				
Cd nicht amalgamirt	68,5	+ 67,0	+ 1,5	0,5
Cd amalgamirt	66,4	+ 67,0	— 0,6	
$Zn \mid ZnSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$				
Cd, Zn nicht amalgamirt . . .	30,7	+ 33,0	— 2,3	0,8
Zn amalgamirt	32,8	+ 33,0	— 0,2	
Cd, Zn amalgamirt	33,1	+ 33,0	+ 0,1	
$Cd \mid Cd(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$	65,5	+ 67,2	— 1,7	
$Zn \mid ZnAc_2 \mid CdAc_2 \mid Cd$	30,3	+ 30,0	+ 0,3	

Man sieht, dass in allen diesen Fällen, die ja den eben behandelten Thomsen'schen Beispielen entsprechen, in der That q und A sehr nahe

[1]) Wiedem. Ann. 5, 182 (1878); 16, 561 (1882); 17, 593 (1882).

gleich sind. Allein für eine sehr grosse Zahl von Fällen weist Herr Braun die ausserordentliche Verschiedenheit zwischen der Stromenergie und den chemischen Energien im Elemente nach. Da später noch viele Vergleichszahlen zur Vorführung kommen, genügt es hier, besonders entscheidende Fälle als Beispiele zu nehmen. Wir haben also:

Element	A	q	$A - q$
$Mg \mid MgSO_4 \mid CuSO_4 \mid Cu$	152 bis 161	+ 248	— 96 bis — 109
$Mg \mid MgSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$	82 bis 88	+ 181	— 93 bis — 99
$Cd \mid CdSO_4 \mid FeSO_4 \mid Fe$	6 bis 14	— 7	+ 13 bis + 21
$Mg \mid Mg(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$ . .	135 bis 147	+ 248	— 101 bis — 113
$Pb \mid Pb(NO_3)_2 \mid AgNO_3 \mid Ag$	85,5	+ 102,4	— 16,9
$Mg \mid MgAc_2 \mid ZnAc_2 \mid Zn$	75	+ 151	— 76
$Pb \mid PbAc_2 \mid CuAc_2 \mid Cu$	46	+ 31	+ 15
$Mg \mid MgCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$	55,5	+ 148	— 92,5
$Zn \mid ZnBr_2 \mid CuBr_2 \mid Cu$	106,1	+ 100,4	+ 5,7
$Zn \mid ZnSO_4 \mid HNO_3 \mid AgNO_3 \mid Ag$.	138,2	+ 171,6	— 33,4
$Ag \mid AgNO_3 \mid HNO_3 \mid AuCl_3 \mid Au$.	28,2	+ 11,6	+ 16,6
$Zn \mid ZnSO_4 \mid HNO_3 \mid PbAc_2 \mid Pb$ . .	52,0	+ 73,6	— 21,6
$Pb \mid PbAc_2 \mid HNO_3 \mid CuSO_4 \mid Cu$ . .	47,8	+ 25	+ 22,8

Die Differenzen sind so gross, dass von einer Uebereinstimmung zwischen dieser Theorie und der Erfahrung gar keine Rede sein kann. Und dabei bestanden noch die Elektroden aus den Metallen ihrer Salze. Herr Braun führt noch eine grosse Zahl von Berechnungen an, die alle das gleiche darthun.

Sind die Wärmetönungen der in den einzelnen Elektrolyten eines Elements vorkommenden Bindungen oder Zersetzungen für Stromeinheit und Zeiteinheit q_1, q_2, q_3, ... so setzt er deshalb

$1_1'$) $$A = x_1 q_1 + x_2 q_2 + x_3 q_3 + \cdots$$

z. B. bei Elementen nach dem Schema des Daniell'schen Elements, wo es sich um eine Verbindungs- und eine Zersetzungswärme handelt, wenn beide absolut gerechnet werden:

$1_2'$) $$A = x q_1 - y q_2.$$

Die Factoren werden nur in besonderen Fällen ± 1 sein. Den Theil der chemischen Energie, der in Stromenergie übergeht, nennt Herr Braun die „Arbeitsfähigkeit" der chemischen Energie, diesen Theil, dividirt durch die ganze chemische Energie, den „Nutzeffect" der galvanischen Combination. Hiernach sind die xq die Arbeitsfähigkeiten, die x die Nutzeffecte der einzelnen Wärmen. Er hat beide Grössen für eine Reihe von Combinationen bestimmt. Es zeigt sich,

dass beide unter die Hälfte des idealen Werthes herabsinken können. So ist nach dem genannten Forscher:

Combination	Wärmetönung q	Arbeitsfähigkeit	Nutzeffect
$Zn \mid ZnCl_2$	225,6	195	0,86
$Cd \mid CdCl_2$	186,5	159,4	0,83
$Ag \mid AgCl$	117,5	97	0,83
$Cu \mid CuCl_2$	125,4	99,2	0,79
$^2/_3 Au \mid AuCl_3$	199,9	150,8	0,75
$Fe \mid FeCl_2$	42,4	24	0,57
$Hg \mid Hg_2Cl_2$	165,2	94	0,57
$^1/_2 Pt \mid PtCl_4 . HCl$	84,6	41,4	0,49

und ganz analog für die entsprechenden Brom- und Jodsalze.

Je nach den Werthen der Nutzeffecte ist bald A kleiner als nach der ersten Thomson-Helmholtz'schen Theorie, bald grösser; für Ketten mit zwei Elektrolyten also bald $A < q_1 - q_2$, bald $A > q_1 - q_2$. Beispiele für beide Fälle sind in der obigen Zusammenstellung enthalten. Bei Ketten mit Sulfaten, Nitraten, Acetaten und Chloriden (mit Ausschluss der Verbindungen mit Hg, zum Theil auch mit Pt) findet meist das erstere, bei solchen mit Quecksilberhaloiden das zweite statt. Für das letztere seien Herrn Braun's Ermittelungen besonders angeführt.

Element	A		
	beob.	n. Theorie	Differenz
$Zn \mid ZnCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$.	101	60,4	+ 40,6
$Zn \mid ZnBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$.	104	45,3	+ 58,7
$Zn \mid ZnJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$ . .	70	24,2	+ 45,8
$Cd \mid CdCl_2 \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$.	65,4	21,3	+ 44,1
$Cd \mid CdBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$.	75	12,2	+ 62,8
$Cd \mid CdJ_2 \mid Hg_2J_2 \mid Hg$ . .	44,5	— 9,0	+ 53,5
$Cu \mid CuBr_2 \mid Hg_2Br_2 \mid Hg$.	0	— 55,0	+ 55,0

Die Zahlen in der letzten Spalte weichen nicht sehr von einander ab, und sie sind recht bedeutend. Im Uebrigen hängt aber vieles von den besonderen Umständen ab, unter denen das Element arbeitet, namentlich auch von der Temperatur. Darüber später.

Von späteren Untersuchungen erwähne ich diejenigen von Jahn[1]). Sie bezogen sich ebenfalls auf polarisationsfreie Elemente. Die Polarisationsfreiheit wurde dadurch erwiesen, dass die Potentialdifferenz der Elektroden nach Wiederöffnung des Stromes die gleiche war, wie vor Schliessung. Die Untersuchungsmethode entsprach der S. 838 ge-

[1]) Wiedem. Ann. 28, 21, 491 (1886). Berichtigung 50, 188 (1893).

schilderten. Die vom Element entwickelte Wärme wurde calorimetrisch bestimmt, die in den Leitungen erscheinende nach dem Joule'schen Gesetze berechnet, die Stromenergie ergab sich aus der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke. Ist die gesammte ermittelte Wärme Q, die Stromenergie Ai, beide auf Zeiteinheit bezogen, so giebt

$$S = Q - \alpha A i, \quad \alpha = 0{,}2362$$

die im Element verbliebene „secundäre" Wärme.

Zunächst wurde das Daniell'sche Element $Zn \mid ZnSO_4 + 100\,H_2O \mid CuSO_4 + 100\,H_2O \mid Cu$ untersucht. Drei Bestimmungsreihen für Q ergeben für je ein Milligrammäquivalent abgeschiedenen Kupfers

$Q = 49{,}750,\ 50{,}038,\ 48{,}955$, im Mittel 49,581 Grammcalorien.

Dem gegenüber war aus acht Ermittelungen bei 0° C. $A = 1{,}0962$ Volt, also die Stunden-Stromenergie in Calorien für gleichfalls ein Milligrammäquivalent abgeschiedenen Kupfers $1{,}0962 \times 0{,}05363 \times 0{,}2362 \times 3600 = 49{,}99$. Das stimmt mit der Zahl für Q fast genau überein. Die Secundärwärme beträgt nur $S = -0{,}41$. Für andere Elemente dagegen war:

$Cu \mid CuAc_2 \mid PbAc_2 \mid Pb$	$Q = 17{,}533,\ \alpha iA = 21{,}684,\ S = -4{,}151$
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 100\,H_2O \mid Zn$	$Q = 52{,}046,\ \alpha iA = 46{,}907,\ S = +5{,}139$
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 50\,H_2O \mid Zn$	$Q = 48{,}913,\ \alpha iA = 46{,}293,\ S = +2{,}620$
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 25\,H_2O \mid Zn$	$Q = 46{,}986,\ \alpha iA = 44{,}332,\ S = +2{,}654$
$Ag \mid AgBr \mid ZnCl_2 + 25\,H_2O \mid Zn$	$Q = 39{,}764,\ \alpha iA = 38{,}276,\ S = +1{,}488$

In sehr naher Uebereinstimmung mit diesen Ergebnissen stehen die von Herrn E. Lévay[1]) erhaltenen. Er findet durch unmittelbare calorimetrische Messung der in den Elementen und ihren Zuleitungen entwickelten Gesammtwärme und Vergleichung mit der Stromenergie an dem Daniell'schen Element und an den drei oben nach Jahn angegebenen Elementen mit Silberchlorid und Zinkchlorid:

Q	αiA	S
50,308	50,712	— 0,404
52,976	48,505	+ 4,471
49,924	47,163	+ 2,761
46,409	44,111	+ 2,298

Auch bei ihm zeigt sich übrigens, wie bei Jahn, in den drei letzten Elementen die secundäre Wärme mit wachsender Concentration des Zinkchlorids abnehmend.

Für eine grosse Reihe von galvanischen Combinationen hat Herr Hittorf[2]) die Stromenergie mit der chemischen verglichen. Die Elek-

[1]) Wiedem. Ann. 42, 101 (1891). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 593 (1892).

trolyte befanden sich in getrennten Gefässen und waren durch eine Heberflüssigkeit verbunden. Diese Heberflüssigkeit hatte von dem einen Elektrolyt das Metall, von dem anderen die Säure. Von den Elektroden war immer nur die Kathode aus demselben Metall, wie das des zugehörigen Elektrolyts. Es fand also, im Gegensatz zu den bisher behandelten Beispielen, Polarisation statt. Nehmen wir eine der Combinationen $Pt|KJ|NO_3K|AgNO_3|Ag$, so war also NO_3K die Heberflüssigkeit. Die Zerlegung der beiden Elektrolyte gab J und K bezw. NO_3 und Ag, K und NO_3 verbanden sich zu KNO_3, welches die Heberflüssigkeit bereicherte. Also entstand auf jedes Aequivalent J oder Ag ein Aequivalent KNO_3. Demgemäss berechnet Herr Hittorf die chemische Energie unter Benutzung der Daten von J. Thomsen für die einzelnen Wärmetönungen, auf je zwei Milligrammäquivalente bezogen, wie folgt:

$$2\,JKAq = J_2 + K_2 - 150{,}040 \text{ Grammcalorien},$$

$$2\,AgNO_3 = N_2O_5Aq + O + Ag_2 - 16{,}780 \text{ Grammcalorien},$$

$$N_2O_5Aq + O + K_2 = 2\,KNO_3Aq + 192{,}100 \text{ Grammcalorien},$$

somit beträgt die gesammte chemische Energie als Summe der drei Wärmen für zwei Milligramm Aequivalente 25,28 Grammcalorien. Ich führe nun einen Theil der Ergebnisse, zu denen Herr Hittorf gelangt ist, an. Der Strom innerhalb des Elements geht immer von links nach rechts der Componenten der Elemente. Die Temperatur ist gegen 17° C.

Elemente	A Volt	Strom-energie ← für 1 Milligrammäquivalent	Chem. Energie ← für 1 Milligrammäquivalent	Secundäre Wärme
1. $Ag\,|\,JK\,(6{,}878)\,|\,NO_3K\,|\,NO_3Ag\,(6{,}878)\,|\,Ag$ . .	1,1814	27,154	26,880	— 0,274
2. $Ag\,|\,JK\,(1{,}074)\,|\,NO_3K\,|\,NO_3Ag\,(1{,}074)\,|\,Ag$ . .	0,9468	21,762		+ 5,118
3. $Ag\,|\,BrK\,(2{,}891)\,|\,NO_3K\,|\,NO_3Ag\,(2{,}891)\,|\,Ag$ . .	0,8037	18,473	20,130	+ 1,657
4. $Ag\,|\,ClK\,(2{,}891)\,|\,NO_3K\,|\,NO_3Ag\,(2{,}891)\,|\,Ag$ . .	0,6826	15,640	15,870	+ 0,230
5. $Ag\,|\,JK\,(2{,}417)\,|\,NO_3K\,|\,{}^1/_2\,Pb(NO_3)_2\,(2{,}417)\,|\,Pb$	0,0676	1,555	0,795	— 0,760
6. $Pt\,|\,SHK\,(2{,}772)\,|\,NO_3K\,|\,NO_3Ag\,(2{,}772)\,|\,Pt$ . .	1,1943	27,452	31,010	+ 3,558
7. $Pt\,|\,SHK\,(2{,}772)\,|\,NO_3K\,|\,{}^1/_2\,Pb(NO_3)_2\,(2{,}772)\,|\,Pb$	0,2197	5,050	5,365	+ 0,315
8. $Ag\,|\,CyK\,(2{,}772)\,|\,NO_3K\,|\,NO_3Ag\,(2{,}772)\,Ag$ . .	1,3592	31,240	33,210	+ 1,970
9. $Zn\,|\,CyK\,(2{,}772)\,|\,NO_3K\,|\,NO_3Ag\,|\,Ag$	2,1052	48,387	56,435	+ 8,048
0. $Ag\,|\,N_3NH_4\,|\,NO_3NH_4\,|\,NO_3Ag\,|\,Ag$	0,5219	11,496	—	—

Es ist zu bemerken, dass die chemischen Energien nach den Bestimmungen von Thomsen angesetzt sind. Von ihnen weichen die von Petersen angegebenen Zahlen vielfach sehr erheblich ab. So ist nach letzterem für die Combination unter 5. die chemische Energie 4,080 statt 0,795, für die unter 7. 27,725 statt 31,010 u. s. f. Dem-

entsprechend kämen nach den Bestimmungen von Petersen zum Theil ganz andere secundäre Wärmen heraus, wie nach denen von Thomsen. Volle Uebereinstimmung zwischen den Zahlen nach Thomsen und denen nach Petersen ist vorhanden bei den Combinationen 7., 8. und 9. Ferner ist hervorzuheben, dass in der Combination unter 10. das eigenartige Elektrolyt N_3NH_4, das Stickstoff-Metallverbindungen entspricht, bei der Zersetzung nicht Wärme absorbirt, sondern Wärme entwickelt, und zwar in Lösung etwa 33,6 Calorien. Obwohl in dieser Combination die chemische Energie nicht zu ermitteln ist, kann man doch hiernach voraussehen, dass die secundäre Wärme sehr bedeutend sein muss. Endlich geben die Beträge in den Klammern neben den Elektrolyten die Zahl Grammäquivalente der Salze im Liter Lösung, also $10^3\eta$. Man sieht, wie auch an den Bestimmungen von Jahn und anderen, dass die elektrische Energie abhängig ist von der Concentration. Herr Hittorf giebt übrigens dafür ein lehrreiches Beispiel für die Combination $Pt \mid JK \mid NO_3K \mid NO_3Ag \mid Ag$.

$10^3\eta$ für beide Elektrolyte	Temperatur	Elektromotorische Kraft Volt
6,878	15,8	0,4429
1,0741	16,2	0,375
0,2186	15,5	0,3171
0,04	16,5	0,2199

Andere Ermittelungen beziehen sich auf entsprechende Elemente, in denen ein Elektrolyt, dasjenige, zu dem der Strom hinzieht, ein Sulfat ist. Es hätte keine rechte Bedeutung, die Zahlen anzugeben, da hier besonders die chemischen Energien nach Thomsen und Petersen erheblich von einander abweichen, wenn nicht die secundären Wärmen nach beiden Bestimmungen so bedeutend wären. So führe ich wenigstens die besonders entscheidenden Fälle an.

(Siehe Tabelle S. 859.)

Diese Angaben[1]) genügen zur Feststellung, dass die Stromenergie in gewissen Elementen allerdings das Aequivalent der chemischen Wärmetönung ist, in anderen jedoch keineswegs, indem sie bald grösser, bald kleiner sich erweist als diese Wärmetönung.

Zur Aufklärung dieser Verhältnisse sind eine Menge Theorien entwickelt worden, von denen selbstverständlich nur die wichtigsten dargestellt werden können, nämlich die von Helmholtz, Nernst und

[1]) Weitere Angaben in der Untersuchung der Herren Oberbeck und Edler: Wiedem. Ann. 42, 209 (1891), insbesondere die Zusammenstellung S. 225, Tabelle 11.

Elemente	Elektromotorische Kraft Volt	Stromenergie für 1 Milligrammäquivalent	Chemische Energie für 1 Milligrammäquivalent nach Thomson	Chemische Energie für 1 Milligrammäquivalent nach Petersen	Secundäre Wärme nach Thomson	Secundäre Wärme nach Petersen
Ag | JK (6,878) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}CuSO_4$ (conc.) | Cu . .	0,6660	15,322	8,725	12,010	— 6,597	— 3,312
Ag | JK (1,074) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}CuSO_4$ (1,074) | Cu . .	0,4843	11,131	8,725	12,010	— 2,406	+ 0,879
Ag | BrK (2,891) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}CuSO_4$ (2,891) | Cu .	0,3455	7,941	2,415	5,700	— 5,526	— 2,241
Ag | ClK (2,891) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}CuSO_4$ (2,891) | Cu .	0,2626	6,031	— 1,845	1,444	— 7,876	— 4,587
Pt | SHK (2,772) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}CuSO_4$ (2,772) | Cu .	0,6961	16,000	13,295	—	— 2,705	—
Ag | CyK (2,772) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}CuSO_4$ (conc.) | Cu .	1,0456	24,035	15,495	18,780	— 8,540	— 5,255
Ag | CyK (2,772) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}CdSO_4$ (2,772) | Cd .	0,2822	6,487	— 1,465	1,820	— 7,952	— 4,667
Ag | CyK (2,772) | $\frac{1}{2}K_2SO_4$ | $\frac{1}{2}ZnSO_4$ | Zn	0,4894	11,249	13,655	—	+ 2,406	—

Planck, während die anderen nur kurz zu erwähnen sind. Es sei aber zuerst hervorgehoben, dass schon Herr F. Braun[1]) vor Beginn seiner entscheidenden experimentellen Untersuchungen eine solche Theorie aufzustellen versucht hat. Er zeigt zunächst, dass es elektrische Vorgänge giebt, deren Energie das genaue Aequivalent aufgewendeter mechanischer Arbeit ist. Er denkt sich eine geladene Kugel und diese umgeben von einer entgegengesetzt geladenen in sich rein radial zusammenziehbaren Hohlkugel. Indem sich diese Hohlkugel zusammenzieht, bleibt die Art der Elektricitätsvertheilung auf ihr völlig ungeändert. Die Elektricität auf ihr verdichtet sich zwar, allein nur, indem die Substanz der Kugel sich verdichtet, so dass eine Bewegung der Elektricität gegen die Substanz nicht stattfindet. Also wird nichts auf Wärmeproduction verwendet. Findet auch kein Uebergang von Funken zwischen Vollkugel und Hohlkugel statt, was anzunehmen ist, weil ja die Potentiale der Kugeln mit Annäherung dieser an einander sich im Betrage stetig nähern, so geht auch dadurch keine Energie verloren. Also die ganze Aenderung der elektrischen Energie entspricht der ganzen bei der Contraction der Hohlkugel ins Spiel gekommenen mechanischen Arbeit. Es betragen aber beide Arbeiten bis zum Zusammenfallen der beiden Kugelflächen absolut

[1]) Wiedem. Ann. 5, 182 (1878).

$$L = \frac{1}{2} e^2 \frac{d}{(r+d)r},$$

woselbst e die Ladung der Vollkugel bezw. Hohlkugel ist, r den Radius der Vollkugel, $r + d$ den der Hohlkugel bedeutet.

Findet jedoch Funkenentladung statt, so nähern sich die beiden Flächen nur so weit, dass sie durch die Funken entladen werden. Geschieht dieses, wenn sie um d' von einander abstehen und nimmt man dann nach den Gesetzen der Schlagweite (Bd. 3, 1, S. 248) $d' = fe$ an, woselbst f eine Constante sein wird, so erhält der Genannte für die jetzige Arbeit bei hinlänglich grossen Kugeln

$$L' = \frac{1}{2} e^2 \frac{d}{(r+d)r} \left(1 - \frac{f}{d}\alpha\right).$$

Es kann also dann von der elektrischen Energie um so weniger in mechanische Arbeit umgesetzt werden, je grösser die Ladung der Kugeln ist. Das ist also eine beschränkte Verwandelbarkeit elektrischer Energie in mechanische.

Bei den obigen Arbeitsberechnungen sind Arbeiten aus den elektrodynamischen Kräften convectiver Elektricitätsbewegung (Bd. 3, 1, S. 215) vernachlässigt. Solche Kräfte müssen vorhanden sein, da ja, indem die Hohlkugel sich zusammenzieht, ihre Elektricitätstheilchen, wenn auch auf ihren materiellen Trägern, sich auf einander zu bewegen. Unter Annahme des Weber'schen Gesetzes für die Kraftwirkung bewegter elektrischer Theilchen e, e' auf einander, nämlich

$$R = \frac{e\,e'}{r^2}(1 - a^2 v^2),$$

woselbst v die Geschwindigkeit der relativen Bewegung der Theilchen ist, findet Herr F. Braun ohne Rücksicht auf Funkenentladung als durch die Zusammenziehung der Hohlkugel gewonnene Arbeit

$$L'' = \frac{1}{2} e^2 \frac{d}{(r+d)d} \left(1 - \frac{2}{3} a^2 g^2\right).$$

Da nun von der elektrischen Energie doch nichts verloren gegangen sein kann, und L'' gleichwohl kleiner ist als L, bleibt nichts übrig, als anzunehmen, dass auch bei rein radialer Zusammenziehung der Kugel infolge der elektrodynamischen Kräfte Energie innerhalb der Kugel verbraucht ist, und dort in anderer Form, als welche sich naturgemäss Wärme darbietet, zum Vorschein kommt. Und dieser Verlust an mechanischer Energie (Gewinn an Wärme) würde um so grösser sein, je rascher die Kugel sich in sich zusammenzieht.

Nun betrachtet Herr Braun auch den Fall, dass es sich nicht allein um Bewegung von Elektricitäten handelt, sondern auch um Scheidung von Elektricitäten. Er denkt sich die beiden Kugelflächen als Condensator mit den Enden einer Drahtspirale verbunden und er lässt dieser Spirale einen Magnet sich nähern. Durch Induction ent-

steht dann an den Enden der Spirale, also auf den Kugelflächen, eine Potentialdifferenz $V_1 - V_2$ und die gewonnene Energie beträgt

$$L''' = \frac{1}{2} \frac{(r+d)r}{d} (V_1 - V_2)^2.$$

Dabei ist vorausgesetzt, dass die Bewegung des Magnets so geregelt ist, dass keine Schwankungen und Schwellungen der Induction stattfinden, sondern lediglich ein proportionales Ansteigen, das heisst, dass

$$\frac{d(V_1 - V_2)}{dt} = V_1 - V_2$$

ist. Es bildet sich dann ein Maximum der freien Elektricität. Diese Elektricität ist

$$e = \frac{(r+d)r}{d} (V_1 - V_2)$$

und sie wird in einem Strome geschaffen, wie wenn dieser den Widerstand $w = \frac{d}{(r+d)r}$ hätte.

Für die entwickelte Joulewärme haben wir

$$Q = \int_0^{V_1 - V_2} \frac{(V_1 - V_2)^2}{w} dt = \frac{1}{w} \int_0^{V_1 - V_2} (V_1 - V_2) d(V_1 - V_2) = \frac{1}{2} \frac{(V_1 - V_2)^2}{w}$$

und zufolge des Wertes von w

$$Q = \frac{1}{2} \frac{(r+d)r}{d} (V_1 - V_2)^2 = L'''.$$

Also folgt, dass, wenn die Induction so geschieht, dass auf dem Condensator das Maximum der freien Elektricität hervorgebracht wird, die Hälfte der Inductionsenergie in Wärme übergeht, während die andere Hälfte eben die Ladungen schafft. Wir haben also einen Vorgang, in dem mechanische Arbeit (eben die beim Bewegen des Magneten) nicht ganz in elektrische umgewandelt wird, sondern zu einer Hälfte in elektrische, zur anderen in Wärme.

Nachdem Herr Braun noch darauf hinweist, dass, wenn der Gang einer Dynamomaschine so geregelt wird, dass sie das Maximum der mechanischen Arbeit leistet, dass dem obigen nach die Hälfte der chemischen Umsetzungswärme, welche in der nicht arbeitenden Maschine zur Stromerzeugung verwendet würde, aufgewendet wird für mechanische Arbeit, die andere Hälfte zur Wärmeentwickelung im Stromdraht, kommt er aus solchen Betrachtungen zum Schluss, „dass Wärme niemals ihrer ganzen Menge nach in elektrische Strömung (d. i. Energie) umgesetzt werden kann, sondern höchstens bis zu demselben Betrage, bis zu welchem sie auch in mechanische Arbeit überführbar ist“. Er schreibt folgendes Schema hin:

1. Elektrische Energie,
2. Mechanische Arbeit,
3. Wärme,

„so dass 1. fast vollständig in 2. und vollständig in 3.; 2. vollständig in 3., aber nur teilweise in 1.; 3. im Allgemeinen niemals weder vollständig in 2. noch in 1. übergeführt werden kann." Ob das ausschliessende „niemals" hinsichtlich 1. aufrecht erhalten bleiben kann, dürfte nach den mitgetheilten Ergebnissen für einige Elemente zweifelhaft erscheinen.

Nunmehr stellt er den Satz auf, „die elektromotorische Kraft, welche man als höchsten Werth einer Kette beilegen darf, ist definirt durch den doppelten Werth der mechanischen Maximalarbeit, welche sie unter näher zu bestimmenden für alle Ketten gleichen Bedingungen zu leisten im Stande ist". Damit kommt er zur Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. Die Wärme aus irgend einem chemischen Process, z. B. der Auflösung von Zink in Schwefelsäure, werde verwendet, einen Körper mechanische Arbeit leisten zu lassen. Ist Q die bei der Temperatur ϑ entnommene, q die bei der Temperatur ϑ' nach der Arbeit abgegebene Wärme, so hat man nach diesem zweiten Hauptsatz als calorisches Aequivalent der geleisteten Arbeit

$$Q - q = Q\left(1 - \frac{\vartheta'}{\vartheta}\right).$$

Stellt man sich nun vor, ein Atom Zn, welches sich in einem geschlossenen Stromkreis mit SO_4 zu $ZnSO_4$ vereinigt, erhitze sich durch die entstandene Wärme Q zur Temperatur ϑ, welche sich dem $ZnSO_4$ mittheilt, und es gehe, indem $ZnSO_4$ sich auf die ursprüngliche Temperatur ϑ' abkühlt, ein Theil jener Wärme in Arbeit über, so wird man für das Maximum dieser Arbeit wieder den obigen Ausdruck erhalten. Also kann auch nur höchstens der Theil

$$Q - q = Q\left(1 - \frac{\vartheta'}{\vartheta}\right)$$

in elektrische Energie überführt werden. Dieses Ergebniss der Braun'schen Theorie ist von hohem Interesse; einer Prüfung lässt es sich naturgemäss nicht unterziehen. Was dagegen eingewandt werden könnte, hat der genannte Forscher selbst schon hervorgehoben. Helmholtz hat aber darauf hingewiesen, dass die Vorgänge, auf die Herr Braun sich besonders stützt, nicht umkehrbar sind. Und so haben die Entwickelungen mehr den Erfolg einer Klärung der Ideen über den Gegenstand, um den es sich handelt, gehabt, und mehr qualitativen als quantitativen Nutzen. Uebergangen werden durften sie aber nicht, schon ihres hohen Verdienstes wegen.

b) Helmholtz' Theorien des galvanischen Stromes, elektromotorische Kraft und freie Energie.

Helmholtz[1]) hat die Theorie der galvanischen Elemente für besondere Fälle behandelt und ausserdem allgemein. Die besonderen Fälle betreffen Concentrationselemente, und zwar mit Ueberführung und ohne Ueberführung.

Wir nehmen zuerst Elemente mit Ueberführung. Die Elektroden seien aus dem Metall des Elektrolyts, in dessen wässerige Lösung sie tauchen. Die Concentration ist an den Elektroden verschieden, wie sie sich ja im Laufe der Elektrolyse von selbst verschieden herstellt.

Ist die Ueberführungszahl des Kations ε', die des Anions also $\varepsilon = 1 - \varepsilon'$ und nehmen wir die Stromeinheit so, dass in der Zeiteinheit auf Flächeneinheit der Kathode ein elektrochemisches Aequivalent des Kation an der Kathode abgeschieden wird, so setzt sich dieses Aequivalent zusammen aus ε' Kationen, die aus der Richtung der Anode her an die Kathode übergeführt werden und aus $1 - \varepsilon'$ Kationen, die sich an der Kathode durch Zersetzung des Elektrolyts bilden, was zusammen ein Aequivalent ergiebt. Zugleich wandern von der Kathode aus $\varepsilon = 1 - \varepsilon'$ Anionen zur Anode, um mit den dort durch Zersetzung entstandenen $1 - \varepsilon'$ Anionen zusammen $1 - \varepsilon' + \varepsilon' = 1$ Aequivalent Anionen zu bilden. Diese Anionen nun lösen die Anode auf, und so entsteht, wie schon öfter geschildert, eine Bereicherung an Elektrolyt auf Seite der Anode und eine Verarmung auf Seite der Kathode. Da aber von dieser Seite immer $1 - \varepsilon'$ Anionen zur Anode wandern und der Rest der Anionen an der Anode selbst entsteht, stellt sich das Endergebniss so, als wenn erstens das Kation sich an der Kathode abgeschieden hat und zweitens $1 - \varepsilon'$ Aequivalent Elektrolyt von der Kathode zur Anode gewandert ist, wodurch also die Concentration dort zunehmen muss. Wir können aber den gleichen Erfolg auch erzielen, wenn wir von diesem zugewanderten Elektrolyt, also auch von den zugewanderten Anionen absehen und dafür die entsprechende Menge Wasser von der Anode zur Kathode abfliessen lassen. Ist ein Aequivalent Elektrolyt mit q Gewichtstheilen Wasser gelöst, so wird hiernach der Rückstrom an Wasser $q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1 - \varepsilon')$ betragen, woselbst m_e das Moleculargewicht, ε die Werthigkeit, $\frac{m_e}{\varepsilon e}$ also das elektrische Aequivalentgewicht des Elektrolyts bedeutet. Die Anodenseite nimmt um $q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1 - \varepsilon')$

---

[1]) Berichte der Akademie der Wissenschaften 1877, S. 713; 1882 (I), S. 22, 22, 825, Vortrag vom 10. Mai. Ich citire nach Ostwald's Klassiker Nr. 124, herausgegeben von M. Planck, dem man nicht genug Dank dafür wissen kann, dass er diese so wichtigen Abhandlungen commentirt und von Versehen befreit hat.

Gewichtstheile Wasser ab, die Kathodenseite um ebenso viel zu. Um nun ein Gleichgewicht zu erhalten, muss man den Strom compensiren. Dieses geschieht, indem man auf der Kathodenseite das zugeführte Quantum Wasser immer verdampfen und diesen Dampf an der Anodenseite sich niederschlagen lässt. Wir haben dann einen ganz geschlossenen und umkehrbaren Vorgang, und dieser Vorgang kann auch als isothermisch angesehen werden, weil der Erfahrung nach ein Element, nachdem stationärer Zustand eingetreten ist, seine Temperatur nicht ändert.

Der Vorgang steht nun in Verbindung mit anderen Vorgängen im Element, von denen ein Theil umkehrbar, der andere aber nicht umkehrbar ist. Zum ersteren gehören die Peltiereffecte. Diese werden gleichwohl fortgelassen. Sie würden von selbst entfallen, wenn das Elektrolyt überall gleiche Concentration aufwiese. Das trifft nicht zu, da es an der Anode concentrirter ist als an der Kathode. Es hängt aber der Peltiereffect zwischen Metallen und Elektrolyten von der Concentration des Elektrolyts ab, wofür einige Beispiele schon gegeben sind (S. 847) und andere nachfolgen sollen. Also werden sich die Peltiereffecte an der Anode und Kathode gegen einander nicht aufheben. Ihr Unterschied ist aber vernachlässigt. Zu den nicht umkehrbaren Theilen zählt Helmholtz die Joulewärme und die Vorgänge aus der Diffusion innerhalb des Elektrolyts in Folge der Concentrationsdifferenzen. Beide werden vernachlässigt, indem man einen hinlänglich schwachen Strom annimmt. Die folgenden Entwickelungen können also auch nur für schwache Ströme Geltung haben. Noch ein weiterer Vorgang ist eigentlich auch nicht immer umkehrbar, nämlich die Verdampfung von Lösungsmittel aus einer Lösung und die Niederschlagung von Lösungsmittel in eine Lösung, denn beide sind mit Diffusionen und Strömungen innerhalb der Lösung nothwendig verbunden. Auch davon wird abgesehen. Ebenso von Lösungs- und Verdünnungswärme. Alsdann handelt es sich um einen isothermischen, umkehrbaren Kreisprocess, auf den die Lehren der Thermodynamik unmittelbar Anwendung finden können.

Die Wärmetönung bei der Zersetzung des Elektrolyts wird durch eine gleich grosse bei der Bildung aufgehoben, ebenso die Wärmetönung bei der Niederschlagung des Kation an die Kathode durch eine gleich grosse bei der Auflösung der Anode. Es bleiben also nur die Arbeiten übrig. Die Stromarbeit für die Stromstärke i (i soll positiv gerechnet sein, wenn der Strom im Element von der Anode zur Kathode fliesst) und die Potentialdifferenz $P_A - P_K$ zwischen Anode und Kathode ist $i(P_A - P_K)$, sie dient zur Erhaltung der supponirten Bewegung des Lösungsmittels (welches gleichfalls von der Anode zur Kathode fliesst) im Elektrolyt. Dazu kommt die Arbeit der Verdampfung und des Niederschlagens, die wir zusammen als Verdampfung (positive bezw. negative) rechnen. Ist diese Arbeit V, so haben wir für Zeiteinheit:

6) $$i(P_A - P_K) + V = 0,$$

somit

7) $$P_A - P_K = -\frac{V}{i},$$

wodurch eben die elektromotorische Kraft des Elements bestimmt ist.

Sei p die Spannung gesättigten Dampfes über der Lösung, p_1 der äussere Druck über der Lösung, v das specifische Volumen des sich entwickelnden Dampfes, v_1 das Volumen, das dem Dampf unter dem Drucke p_1 zukommt. Dann ist für je eine Masseneinheit die Arbeit der Dampfentwickelung pv und die des Ueberganges vom Drucke p zu dem p_1 gleich $\int_v^{v_1} p\,dv$. Also wird die gesammte Verdampfungsarbeit für eine Masseneinheit und Zeiteinheit:

8) $$V' = pv + \int_v^{v_1} p\,dv.$$

Zur Verdampfung soll nun kommen die (positive oder negative) Wasseransammlung an jeder Stelle im Innern des Elektrolyts und an der Oberfläche. Bezeichnen wir erstere mit α und letztere mit β, so wäre hiernach:

9) $$V = \iiint V'\alpha\,dx\,dy\,dz + \iint V'\beta\,dS,$$

woselbst $dx\,dy\,dz$ ein Raumelement, dS ein Oberflächenelement des Elektrolyts ist.

Nun beträgt der Wasserstrom innerhalb des Elektrolyts $i\frac{m_e}{\varepsilon e}q(1-\varepsilon')$, und in Richtung der Coordinatenaxen $\xi\frac{m_e}{\varepsilon e}q(1-\varepsilon')$, $\eta\,q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')$, $\zeta q\frac{m_e}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')$, falls ξ, η, ζ die Componenten sind von i nach x, y, z. Die Wasseransammlung in einer Raumeinheit ist hiernach in Richtung des Stromes i im Element für die Zeiteinheit:

$10_1)$ $$\alpha = -\left[\frac{\partial}{\partial x}\xi q(1-\varepsilon') + \frac{\partial}{\partial y}\eta q(1-\varepsilon') + \frac{\partial}{\partial z}\zeta q(1-\varepsilon')\right]\frac{m_e}{\varepsilon e}$$

und der Durchgang an einer Flächeneinheit:

11) $$\beta = -[\xi q(1-\varepsilon')\cos(n,x) + \eta q(1-\varepsilon')\cos(n,y) + \zeta q(1-\varepsilon')\cos(n,z)]\frac{m_e}{\varepsilon e} = -q(1-\varepsilon')\,i\cos(n,i)\frac{m_e}{\varepsilon e},$$

n bedeutet die Normale der Fläche in die Flüssigkeit hinein in Richtung des Stromes. Für stationäre Verhältnisse ist (Bd. 3, 1, S. 192, Gleich. 48):

12) $$\frac{\partial\xi}{\partial x} + \frac{\partial\eta}{\partial y} + \frac{\partial\zeta}{\partial z} = 0,$$

somit auch

$$10_2)\quad \alpha = -\left[\xi\frac{\partial}{\partial x}q(1-\varepsilon') + \eta\frac{\partial}{\partial y}q(1-\varepsilon') + \zeta\frac{\partial}{\partial z}q(1-\varepsilon')\right]\frac{m_e}{\varepsilon e}.$$

Die Grösse q wird selbstverständlich von x, y, z abhängen, weil die Concentration an verschiedenen Stellen verschieden ist, die Grösse ε' kann gleichfalls durch die Concentration bestimmt sein (S. 623 ff.). Wir bekommen aber:

$$13_1)\quad V = -\frac{m_e}{\varepsilon e}\iiint V'\left[\xi\frac{\partial}{\partial x}q(1-\varepsilon') + \eta\frac{\partial}{\partial y}q(1-\varepsilon') + \zeta\frac{\partial}{\partial z}q(1-\varepsilon')\right]dxdydz - \iint V'q(1-\varepsilon')\,i\cos(n,i)\,dS.$$

Das dreifache Integral giebt zu Folge Gleichung 12)

$$\iiint\left[\frac{\partial}{\partial x}\{V'\xi q(1-\varepsilon')\} + \frac{\partial}{\partial y}\{V'\eta q(1-\varepsilon')\} + \frac{\partial}{\partial z}\{V'\zeta q(1-\varepsilon')\}\right] dxdydz - \iiint q(1-\varepsilon')\left(\xi\frac{\partial V'}{\partial x} + \eta\frac{\partial V'}{\partial y} + \zeta\frac{\partial V'}{\partial z}\right)dxdydz.$$

Von diesen beiden Integralen ist nach dem Green'schen Satz das erste dem Flächenintegral entgegengesetzt gleich. Es bleibt also

$$13_2)\quad V = +\frac{m_e}{\varepsilon e}\iiint q(1-\varepsilon')\left(\xi\frac{\partial V'}{\partial x} + \eta\frac{\partial V'}{\partial y} + \zeta\frac{\partial V'}{\partial z}\right)dxdydz.$$

Helmholtz führt nun eine Function, die wir mit Ψ bezeichnen, ein und die definirt ist durch die Gleichungen:

$$14)\quad q(1-\varepsilon')\frac{\partial V'}{\partial x} = \frac{\partial\Psi}{\partial x},\ q(1-\varepsilon')\frac{\partial V'}{\partial y} = \frac{\partial\Psi}{\partial y},\ q(1-\varepsilon')\frac{\partial V'}{\partial z} = \frac{\partial\Psi}{\partial z}.$$

Es erfolgt daraus:

$$15)\quad q(1-\varepsilon')\,dV' = d\Psi$$

und mit Rücksicht abermals auf die Gleichung unter 12) nach bekannten Entwickelungen:

$$13_3)\quad V = -\frac{m_e}{\varepsilon e}\iint\Psi[\xi\cos(n,x) + \eta\cos(n,y) + \zeta\cos(n,z)]\,dS = -\frac{m_e}{\varepsilon e}\iint\Psi\,i\cos(i,n)\,dS.$$

Nun ist $i,n = \pm 0$ an den Elektroden, sonst aber überall gleich 90^0. Bedeuten Ψ_K, Ψ_A den Werth von Ψ an der Kathode bezw. Anode, so wird hiernach:

$$16)\quad V = i(\Psi_K - \Psi_A)\frac{m_e}{\varepsilon e}$$

und nach Gleichung 7):

$$17)\quad P_K - P_A = (\Psi_A - \Psi_K)\frac{m_e}{\varepsilon e}.$$

Da das Elektrolyt zwischen den Elektroden sich schichtenweise ordnet, kann man q, ε als nur von einer Variabeln abhängig ansehen,

als welche sich diejenige empfiehlt, von der V' bestimmt ist, nämlich p. Alsdann wird, wenn p_0 einen Anfangswerth angiebt:

18) $$\Psi = \int_{p_0}^{p} q(1-\varepsilon')\frac{dV'}{dp}dp$$

und

19$_1$) $$P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e}\int_{p_K}^{p_A} q(1-\varepsilon')\frac{dV'}{dp}dp.$$

Nach Untersuchungen des Herrn Wüllner kann man die Verminderung des Dampfdruckes über einer Lösung in Folge Anwesenheit eines nicht flüchtigen Stoffes in der Lösung der Concentration des Lösungsmittels, also q, umgekehrt proportional setzen. Verstehen wir unter p_0 den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels, so wäre also

20) $$p_0 - p = \frac{b}{q}, \quad p = p_0 - \frac{b}{q},$$

wo b eine Constante bedeutet und wir hätten

21) $$P_K - P_A = b\,\frac{m_e}{\varepsilon e}\int_{p_K}^{p_A}(1-\varepsilon')\frac{dV'}{dp}\frac{dp}{p_0-p}.$$

Die weitere Rechnung hängt dann ab von der Bestimmung von V' als Function von p. Lässt man für den Dampf die Gasgesetze gelten, so hat man isothermisch:

22) $$v = \frac{v_1 p_1}{p},$$

also

23) $$\int_{v}^{v_1} p\,dv = v_1 p_1 \log\frac{p}{p_1},$$

somit nach der Gleichung unter 8):

24) $$V' = v_1 p_1\left(1 + \log\frac{p}{p_1}\right).$$

Das giebt

25) $$\frac{dV'}{dp} = \frac{v_1 p_1}{p} = v = \frac{R\vartheta_0}{p},$$

also dass wird

26$_1$) $$P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e}\,b v_1 p_1 \int_{p_K}^{p_A}(1-\varepsilon')\frac{dp}{p(p_0-p)}$$

$$= \frac{m_e}{\varepsilon e}\,b v_0 p_0 \int_{p_K}^{p_A}(1-\varepsilon')\frac{dp}{p(p_0-p)},$$

oder auch nach 20):

$$26_2)\quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 p_0 \int_{q_K}^{q_A} (1-\varepsilon^{\cdot}) \frac{dq}{p_0 q - b} = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 \int_{q_K}^{q_A} (1-\varepsilon^{\cdot}) \frac{dq}{q - q_0},$$

indem noch

$$27)\quad \frac{b}{p_0} = q_0$$

gesetzt ist. Nimmt man für $1-\varepsilon^{\cdot}$ einen Durchschnittswerth im Elektrolyt an, so wird

$$28)\quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 (1-\varepsilon^{\cdot}) \log \frac{q_A - q_0}{q_K - q_0}.$$

Für hinlänglich verdünnte Lösungen wachsen q_A und q_K unbeschränkt, q_0 aber ist eine Constante. Für Elemente mit solchen Lösungen hat man also mit hinlänglicher Annäherung

$$29)\quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 (1-\varepsilon^{\cdot}) \log \frac{q_A}{q_K} = \frac{m_e}{\varepsilon e} b v_0 (1-\varepsilon^{\cdot}) \log \frac{(c_0)_A}{(c_0)_K},$$

letzteres mit der gleichen Annäherung, wenn wir die Molekelnconcentrationen einführen.

Helmholtz hat eine klassische Anwendung dieser seiner Theorie auf die Versuche von Herrn J. Moser[1]) an Concentrationsketten gemacht. Zunächst bemerkt er, dass

$$30)\quad P_K - P_A > 0, \text{ wenn } q_A > q_K, \quad P_K - P_A < 0, \text{ wenn } q_A < q_K,$$

was auch für die genauere Beziehung unter 26_2) gilt. Ich habe die Untersuchungen des Herrn J. Moser bereits in Bd. 3, 1, S. 445 dieses Werkes erwähnt und hervorgehoben, dass nach ihnen die Beziehungen unter 30) in der That erfüllt sind.

Die Grösse b ist nach Herrn Wüllner's Bestimmungen bei wechselnden Temperaturen nahezu proportional p_0, und da $p_0 v_0$ proportional ϑ ist, so wird $P_K - P_A$ mit steigender Temperatur, sofern $\varepsilon^{\cdot}$ sich nicht ändert oder nicht wächst, ansteigen. Für geringe Temperaturänderungen wird $P_K - P_A$ vom Temperaturgang unabhängig sein. Hiernach wäre

$$31)\quad \frac{1}{P_K - P_A} \log \frac{q_A}{q_K} = Const. = \gamma.$$

Statt die q auf ein Aequivalent des wasserfreien Salzes zu beziehen, können wir sie auf eine Gewichtseinheit rechnen; nennen wir sie dann s_A, s_K, so wäre

$$32)\quad \gamma = \frac{1}{P_K - P_A} \log \frac{s_A}{s_K} = Const., \quad P_K - P_A = \frac{1}{\gamma} \log \frac{s_A}{s_K}.$$

Helmholtz führt die Versuchsergebnisse des Herrn Moser für Kupfersulfat an. Demnach ist

[1]) Wiedem. Ann. 3, 216 (1878); 14, 62 (1881).

s_A	s_K	$P_K - P_A$ beob.	γ in Briggischen Logarithmen	$P_K - P_A$ mit Mittelwerth für γ aus 32) ber.	γ nach 34) natürliche Logarithmen
128,5	4,208	27	0,0550	27,4	0,037
128,5	6,325	25	0,0525	23,8	0,035
128,5	8,496	21	0,0562	21,4	0,038
128,5	17,07	16	0,0548	15,8	0,036
128,5	34,22	10	0,0575	10,3	0,038

Die $P_K - P_A$ sind in Tausendtheilen der elektromotorischen Kraft des zur Vergleichung benutzten Daniell gegeben.

Herr Moser hat bei der Ausführung der Integration der Gleichung unter 26_2) auch die Abhängigkeit des ε' von der Concentration in Rücksicht gezogen. Zu diesem Behufe setzte er

33) $$1 - \varepsilon' = \alpha + \frac{\beta}{\sigma + s}$$

und bestimmte die Constanten α, β, σ aus den Untersuchungen Hittorf's für die betreffenden Elektrolyte. Die Gleichung für σ wird dann

34) $$\gamma = \frac{1}{P_K - P_A}\left[\left(\alpha + \frac{\beta}{\sigma + s_0}\right) log \frac{s_A - s_0}{s_K - s_0} - \frac{\beta}{\sigma + 1} log \frac{s_A + \sigma}{s_K + \sigma}\right] \frac{1}{log\, e},$$

wenn die Logarithmen Briggische sind, also mit $\frac{1}{log\, e}$ multiplicirt natürliche werden. Für Kupfersulfat ist nach ihm:

$$\alpha = 0{,}636, \quad \beta = 0{,}822, \quad \sigma = 2{,}99, \quad s_0 = 0{,}116.$$

Die Zahlen für das so bestimmte γ sind in der letzten Spalte der obigen Tabelle mitgetheilt. Entsprechende Zahlen liegen von dem Genannten noch vor für Cadmiumjodid und Zinksulfat:

Cadmiumjodid					Zinksulfat				
s_A	s_K	$P_K - P_A$ beob.	γ	$P_K - P_A$ ber.	s_A	s_K	$P_K - P_A$ beob.	γ	$P_K - P_A$ ber.
100	50	4,1	0,0471	4,3	163	34,625	10,7	0,0411	10,8
100	33,33	7,1	0,0444	7,0	163	10,889	18,9	0,0417	19,4
100	20	11,7	0,0441	11,5	163	4,994	25,1	0,0415	25,6
100	10	17,7	0,0458	18,1	163	2,963	31,9	0,0384	30,0
100	6,67	22,3	0,0450	22,4					
100	5	25,4	0,0451	25,6					
100	2,5	35,9	0,0418	33,5					
$\alpha = 0{,}378$; $\beta = 26{,}007$; $\sigma = 28{,}01$; $s_0 = 0{,}05$.					$\alpha = 0{,}634$; $\beta = 1{,}470$; $\sigma = 7{,}616$; $s_0 = 0{,}125$.				

Offenbar wird die Theorie in allen drei Fällen bestätigt.

Helmholtz selbst hat zur Darstellung der Veränderlichkeit von ε' andere Formeln angewandt. Für Kupfervitriol setzt er

35) $$1 - \varepsilon' = B\frac{s - s_0}{s - \sigma};\ B = 0{,}644,\ s_0 = 0{,}082,\ \sigma = 0{,}7745,$$

dann muss

36) $$\gamma = \frac{1}{P_K - P_A} log \frac{s_A - \sigma}{s_K - \sigma}$$

constant sein. Er findet mit den oben angegebenen Daten und Briggischen Logarithmen

$$\gamma = 0{,}05816;\ 0{,}05438;\ 0{,}05802;\ 0{,}05588;\ 0{,}05818,$$

Zahlen, die in der That keinen Gang zeigen.

Für andere Elektrolyte nimmt er andere Darstellungen, so für Zinksulfat:

$$1 - \varepsilon' = \mathfrak{A} + \mathfrak{B}s^{-\alpha};\ \mathfrak{A} = 0{,}636,\ \mathfrak{B} = 0{,}185\,11,\ \alpha = 0{,}286\,36.$$

Die Formel für γ ist dann

37) $$\gamma = \frac{1}{P_K - P_A}\left[log\frac{s_A}{s_K} - \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A}\alpha}(s_A^{-\alpha} - s_K^{-\alpha})\right].$$

Für die Ausführung der Berechnung in absoluten Einheiten gilt folgende Bemerkung. Aus der allgemeinen Gleichung unter 26_2) erhellt, dass die Einheiten bestimmt sind durch die von b, v_0 und $(1 - \varepsilon')$. Da q eine Zahl bedeutet, ist zu Folge Gleichung 20) die Benennung von b gleich der eines Druckes, also $\frac{g}{cm \cdot sec^2}$. Ferner haben wir als Benennung von v_0 als Volum der Masseneinheit $\frac{cm^3}{g}$. Die Grösse $\frac{m_e}{\varepsilon e}(1 - \varepsilon')$ ist von der Benennung eines Aequivalentgewichts. Beziehen wir dieses Aequivalentgewicht auf das absolute elektromagnetische Maasssystem, also auf Gramm, Ampère, Secunde, so ist die Benennung

$$\frac{g}{cm^{1/2}\, g^{1/2}\, sec^{-1}\, sec + 1} = g^{1/2}\, cm^{-1/2}.$$

Es wird dann die Benennung von

$$P_K - P_A = \frac{g}{cm \cdot sec^2}\,\frac{cm^3}{g}\, g^{1/2}\, cm^{-1/2} = cm^{3/2}\, g^{1/2}\, sec^{-2},$$

das ist aber die elektromagnetische Benennung, und $P_K - P_A$ drückt sich in absoluten elektromagnetischen Einheiten aus.

Da die gewöhnlich für die Aequivalentgewichte gegebenen Zahlen sich auf 1 Amp. als Stromstärke beziehen, so sind sie mit 10 zu multipliciren. Will man dann noch $P_K - P_A$ in Volt ausgedrückt haben, so muss man das Ergebniss noch mit 10^{-8} multipliciren. Insgesammt also hat man bei Anwendung praktisch-elektromagnetischer Einheiten mit 10^{-7} zu multipliciren. Um auf absolute elektrostatische Einheiten

überzugehen, ist noch weiter mit $^1/_3\,10^{-2}$, insgesammt also mit $^1/_3\,10^{-9}$ zu multipliciren.

Die gleichen Berechnungen können auch für Fälle gelten, in denen die Elektroden nicht aus dem Metall der Salzlösung bestehen, während gleichwohl Polarisation nicht vorhanden ist. Beispielsweise seien sie aus Quecksilber gebildet, welches mit Kalomel (Hg_2Cl_2) überschüttet ist. Das Elektrolyt muss dann einen Bestandtheil des Kalomels enthalten, der Quecksilber in Kalomel überführt, und einen zweiten, der mit Kalomel das Elektrolyt regenerirt. Als solches Elektrolyt kann ein Alkalichlorid dienen. An der Anode wird Chlor frei, welches sich mit dem Quecksilber zu Kalomel verbindet. An der Kathode wird Quecksilber frei, welches sich zu dem Quecksilber daselbst fügt. Ausserdem verbindet sich das Alkalikation mit dem Chlor des Kalomels zu Alkalichlorid. So wächst also die Concentration des Elektrolyts an der Kathode und nimmt sie ab an der Anode. Zugleich nimmt das Quecksilber der Kathode an Menge zu, das Kalomel ab, und findet an der Anodenseite das Gegentheil statt. Man sieht, die Verhältnisse sind zwar nicht so einfach wie im früheren Falle, aber sie entsprechen ihnen völlig. Doch wächst das Kalomel der Anode, und geht in Lösung das Kalomel der Kathode, während die Lösung von Quecksilber in Quecksilber an der Kathode nicht in Betracht kommt. Die Ueberführung geschieht also entgegengesetzt wie im früheren Falle und die Lösung erfolgt durch das Kation, statt durch das Anion. Wir können dem zu Folge die früheren Formeln benutzen, haben jedoch das Zeichen umzukehren und ε' durch ε zu ersetzen. Hiernach steht an Stelle der Gleichung 19_1) die

$$19_2) \qquad P_K - P_A = -\frac{m_e}{\varepsilon e}\int_{p_K}^{p_A} q\,(1-\varepsilon')\,\frac{dV'}{dp}\,dp.$$

Man kann die vorstehenden Berechnungen von Helmholtz mit den gegenwärtigen Mitteln auch anders gestalten. Zunächst ist bei der Berechnung von V' die Boyle-Gay-Lussac'sche Zustandsgleichung benutzt. Allein es ist zu beachten, dass wir nicht die Kenntniss der Grösse V' selbst, sondern diejenige von $\frac{dV'}{dp}$ brauchen. Man kann nun schreiben:

$$38) \quad V' = pv + \int_v^{v_1} p\,dv = pv + p_1v_1 - pv - \int_v^{v_1} v\,dp = p_1v_1 - \int_p^{p_1} v\,dp,$$

also wird

$$39) \qquad \frac{dV'}{dp} = v,$$

und es ist, wenn man die Gleichung in der Form 21) giebt:

$$40) \quad P_K - P_A = \frac{m_e}{\varepsilon e} b \int_{p_K}^{p_A} (1 - \varepsilon') v \frac{dp}{p_0 - p} = \frac{m_e}{\varepsilon e} \int_{p_K}^{p_A} q (1 - \varepsilon') v \, dp.$$

Diese Gleichung ist noch von der Art der Zustandsgleichung unabhängig. Aber für v wäre nun eine genauere Beziehung einzuführen. Das kann mit Hülfe der van der Waals'schen oder der Clausius'schen Gleichung geschehen, die Formeln werden jedoch ungefüge und auch nur durch Näherungsrechnungen brauchbar. Diese sind sehr leicht anzugeben. Es hat aber im gegenwärtigen Stande der Wissenschaft keinen Werth, darauf einzugehen, da die nöthigen Hülfsgrössen doch nicht bekannt sind.

Der zweite Umstand betrifft die Formel für die Dampfdruckdepression. Als empirische Formel hat die unter 20) nach Wüllner angenommene selbstverständlich höchsten Werth. Es ist aber nicht ohne Interesse, auch die theoretische Beziehung nach van't Hoff zu benutzen.

Wir gehen aus von der Gleichung 19) in Verbindung mit der Gleichung 25) und erhalten, da R sich auf Wasserdampf bezieht, wenn m_0 das Moleculargewicht des Wasserdampfes ist, das dem des flüssigen Wassers gleich angenommen wird:

$$39_2) \quad P_K - P_A = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{m_e}{m_0} \int_{p_K}^{p_A} q (1 - \varepsilon') \frac{dp}{p}.$$

Hierin haben wir in der einfachsten Form der van't Hoff'schen Gleichung zu setzen:

$$41) \quad p_0 - p = p_0 (c_{12} + c_1 + c_2) = p_0 \left(c_{12} + \frac{n_1 + n_2}{n_1} c_1 \right),$$

letzteres, weil $n_2 c_1 = n_1 c_2$ ist, falls eine Molekel des Elektrolyts in n_1 Kationen und n_2 Anionen zerfällt. Für Elektrolyte mit gleichwerthigen Ionen wird

$$42) \quad p_0 - p = p_0 (c_{12} + 2 c_1).$$

Nun noch die Grösse q.

Helmholtz definirt diese Grösse q als die Gewichtstheile Wasser, die mit einem elektrolytischen Aequivalent des Salzes verbunden sind. Und er sagt dann: „Diese $q(1 - \varepsilon') i \, dw$", dw bedeutet ein Flächenelement, „betragende Menge Wasser führt mit sich als aufgelöste Bestandtheile $(1 - \varepsilon') i \, dw$ Aequivalente des Kations sowohl als des Anions. Die Elektrolyse treibt durch denselben Querschnitt $\varepsilon' i \, dw$ des Kation vorwärts und $(1 - \varepsilon') i \, dw$ des Anion rückwärts, daher in Summa ein Aequivalent des Kations vorwärts geht und das Anion an seiner Stelle bleibt." Hiernach scheint doch angenommen zu sein, dass

die Berechnung der Gewichtstheile Wasser sich nicht bloss auf den noch nicht dissociirten Theil des Elektrolyts bezieht, sondern auch auf die schon vorhandenen Ionen, letztere wieder zum Elektrolyt vereint gedacht. Ist m_0 das Moleculargewicht des Wassers in der Lösung, m_e diejenige des Elektrolyts einschliesslich der zum Elektrolyt vereint gedachten Ionen, so haben wir unter Benutzung früherer Bezeichnungen:

$$43_1) \qquad q = \frac{N_0 m_0}{\left(N_{12} + \frac{N_1 + N_2}{2}\right) m_e},$$

also bekommen wir nach Einführung der Concentrationen:

$$43_2) \qquad q = \frac{c_0}{c_{12} + \frac{c_1 + c_2}{2}} \frac{m_0}{m_e}$$

oder

$$43_3) \qquad q = 2 \frac{1 - (c_{12} + c_1 + c_2)}{c_{12} + c_{12} + c_1 + c_2} \frac{m_0}{m_e},$$

somit nach 41):

$$44) \qquad q = 2 \frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{c_{12} + \frac{p_0 - p}{p_0}} \frac{m_0}{m_e}.$$

Man sieht hieraus, dass theoretisch q nicht, wie nach der empirischen Gleichung 20), proportional ist $\frac{1}{p_0 - p}$. Man kann nicht einmal ohne Weiteres und unter allen Umständen c_{12} eliminiren. Man hat freilich noch eine Gleichung, die Dissociationsgleichung, zur Verfügung. Diese giebt:

$$45) \qquad c_{12}^{-1} c_1^{n_1 + n_2} = \left(\frac{n_1}{n_2}\right)^{n_2} K = K',$$

also mit Gleichung 41):

$$46_1) \qquad c_{12}^{-1} \left(\frac{p_0 - p}{p_0} - c_{12}\right)^{n_1 + n_2} = \left(\frac{n_1 + n_2}{n_1}\right)^{n_1 + n_2} K' = K'',$$

eine Beziehung, aus der man c_{12} nicht allgemein explicit zu berechnen vermag. Für ein und einwerthige Elektrolyte wird aber

$$46_2) \qquad c_{12} + \sqrt{K''} \sqrt{c_{12}} = \frac{p_0 - p}{p_0},$$

also

$$47) \qquad \sqrt{c_{12}} = -\frac{\sqrt{K''}}{2} + \sqrt{\frac{p_0 - p}{p_0} + \frac{K''}{4}}$$

$$= -\frac{\sqrt{K''}}{2} \left(1 - \sqrt{\frac{4}{K''} \frac{p_0 - p}{p_0} + 1}\right)$$

und

$$48)\qquad c_{12} = \frac{K''}{4}\left(2 + \frac{4}{K''}\frac{p_0 - p}{p_0} - 2\sqrt{\frac{4}{K''}\frac{p_0 - p}{p_0} + 1}\right).$$

Für hinlänglich verdünnte Elektrolyte wird man c_{12} gegen $\sqrt{K''}\sqrt{c_{12}}$ vernachlässigen dürfen. Dann hat man

$$49)\qquad \sqrt{c_{12}} = \frac{1}{\sqrt{K''}}\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{1}{2\sqrt{K}}\frac{p_0 - p}{p_0}.$$

In erster Näherung ist dann

$$50)\qquad q = \frac{2}{\frac{p_0 - p}{p_0}}\frac{m_0}{m_e}.$$

In zweiter hat man

$$51)\qquad q = 2\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{p_0}}\frac{m_0}{m_e}.$$

In weiterer dritter Annäherung folgt

$$52)\qquad q = 2\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{p_0}\left(1 + \frac{1}{4K}\frac{p_0 - p}{p_0}\right)}\frac{m_0}{m_e}.$$

Sonst hätte man allgemein

$$53)\qquad q = \frac{m_0}{m_e}\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{K + \frac{p_0 - p}{2p_0} - K\sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}}$$

und es würde nach 39_2)

$$54)\qquad P_K - P_A = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_{p_K}^{p_A}\frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{2p_0} + K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right)}(1 - \varepsilon')\frac{dp}{p}$$

$$= \frac{1}{\varepsilon e}\frac{\overline{R}\vartheta}{p_0}\int_{p_K}^{p_A}\frac{1 - \varepsilon'}{\frac{p_0 - p}{2p_0} + K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right)}dp.$$

Bleiben wir, da die erste Näherung durch Gleichung 50) nichts Neues bietet, bei der zweiten Näherung stehen, so wäre

$$55)\qquad P_K - P_A = \frac{2}{\varepsilon e}\overline{R}\vartheta\int_{p_K}^{p_A}(1 - \varepsilon')\frac{dp}{p_0 - p}.$$

Diese Gleichung ist viel einfacher als die in erster Näherung zu gewinnende und der Form nach mit 26_1) zusammenfallende. Sie giebt, so lange $1 - \varepsilon'$ als von p unabhängig angesehen werden darf:

$$56) \qquad P_K - P_A = 2\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')\log\frac{p_0 - p_K}{p_0 - p_A}$$

$$= 2\frac{m_0}{\varepsilon e}p_0 v_0 (1-\varepsilon')\log\frac{p_0 - p_K}{p_0 - p_A}.$$

Drückt man umgekehrt p durch q aus, so ist in zweiter Näherung nach 49)

$$57) \qquad P_K - P_A = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_{q_K}^{q_A}(1-\varepsilon')\frac{dq}{q(L+q)},$$

wo L eine Constante. Unter gleicher Voraussetzung wie für 56) ist

$$58) \qquad P_K - P_A = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')\log\frac{q_A + L}{q_K + L}.$$

Diese Formel ist zu vergleichen mit der Helmholtzschen unter 28). Dass die Grössen q_0 und L, obwohl beide positiv und einander gleich, mit entgegengesetzten Vorzeichen stehen, darf nicht überraschen, da es sich eben um Näherungsrechnungen handelt. L ist aber gegen q sehr klein.

Ohne Vernachlässigung ergiebt die Integration der Gleichung 54), wenn

$$59) \qquad \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}} = x$$

gesetzt wird,

$$P_K - P_A = -2\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')\Big[\log(x-1)\Big]_{x_K}^{x_A},$$

also ausgeführt

$$60_1) \quad P_K - P_A = 2\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')\left(\log\frac{\sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p_K}{p_0}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p_A}{p_0}} - 1}\right).$$

Leicht ist zu erkennen, dass diese Gleichung zu den früheren Näherungsgleichungen, z. B. zu der unter 56) gegebenen, zurückführt. Da wir haben

$$\sqrt{c_{12}} = -\sqrt{K}\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K}\frac{p_0 - p}{p_0}}\right),$$

so können wir auch schreiben:

$$60_2) \quad P_K - P_A = 2\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')\left(\log\frac{\sqrt{(c_{12})_K}}{\sqrt{(c_{12})_A}}\right) = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')\log\frac{(c_{12})_K}{(c_{12})_A}.$$

Hierin dürfen wir noch c_{12} durch $\frac{1}{K} c_1^2$ ersetzen und bekommen

$$60_3) \qquad P_K - P_A = 2 \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e} (1 - \varepsilon^{\cdot}) \, log \frac{(c_1)_K}{(c_1)_A},$$

oder unter Einführung der Molekelnzahlen

$$61) \qquad P_K - P_A = 2 \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e} (1 - \varepsilon^{\cdot}) \, log \frac{(N_1)_K}{(N_1)_A}.$$

Der Form nach stimmt diese Gleichung überein mit einer, die Herr Nernst angegeben hat und auf die wir noch zurückkommen. Es handelt sich aber lediglich um eine Näherungsgleichung nach der Helmholtz'schen Theorie, und es haben alle Beziehungen von Gleichung 43_2) ab soweit Gültigkeit und Bedeutung, als die van 't Hoff'schen Formeln und die Planck'sche Dissociationslehre Geltung besitzen.

Jahn[1]) hat auf die Helmholtz'schen Gleichungen seine erweiterte Dissociationstheorie angewendet. Setzt man

$$62) \qquad N'_{12} = N_{12} + N_1$$

und lässt bei hinlänglich verdünnten Elektrolyten $N'_{12} + N_1$ gegen N_0 als klein fort, so ergiebt seine Theorie (S. 707 ff.)

$$63) \qquad \frac{N'_{12} + N_1}{N_0} = \frac{p_0 - p}{p_0} + \frac{N_1^2}{2 N_0} \left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2 a'}{N_0} \right) + \frac{N'_{12} N_1}{N_0^2} a',$$

woraus folgt

$$64) \qquad \frac{p}{p_0} = 1 - \frac{N'_{12} + N_1}{N_0} + \frac{N_1^2}{2 N_0} \left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2 a'}{N_0} \right) + \frac{N'_{12} N_1}{N_0} \frac{a'}{N_0}.$$

Nun ist gleichfalls nach seiner Theorie die Dissociationsgleichung (S. 717)

$$65) \qquad \frac{N_1^2}{N'_{12} - N_1} e^{-\left[\frac{N'_{12}}{N_0} a' + N_1 \left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2 a'}{N_0} \right) \right]} = K'.$$

Daraus folgt

$$66) \qquad N'_{12} + N_1 = \frac{N_1 \left\{ N_1 e^{-\left[N'_{12} \frac{a'}{N_0} + N_1 \left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2 a'}{N_0} \right) \right]} + 2 K' \right\}}{K'}.$$

Wir bilden das Differential von p und haben zunächst:

$$67) \qquad \frac{d p}{p_0} = - \frac{d (N'_{12} + N_1)}{N_0} + \frac{N_1 d N_1}{N_0} \left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2 a'}{N_0} \right) + \frac{N_1 d N'_{12}}{N_0} \frac{a'}{N_0} + \frac{N'_{12} d N_1}{N_0} \frac{a'}{N_0}.$$

Nach Gleichung 65) ist aber, wenn x den Exponenten von e bedeutet,

$$d (N'_{12} + N_1) = \frac{2 N_1 e^{-x} + 2 K'}{K'} d N_1 - \frac{N_1^2}{K'} e^{-x} \left[\frac{a'}{N_0} d N'_{12} + \left(\frac{b'}{N_0} - \frac{2 a'}{N_0} \right) d N_1 \right]$$

[1]) Ich citire nach Grundriss für Elektrochemie S. 345 (1905).

oder nach 65) und 66):

$$68) \qquad d(N'_{12}+N_1) = 2\frac{N'_{12}}{N_1}dN_1 - (N'_{12}-N_1)\left[\frac{a'}{N_0}dN'_{12} + \left(\frac{b'}{N_0}-\frac{2a'}{N_0}\right)dN_1\right].$$

Demnach wird

$$69) \qquad \frac{dp}{p_0} = -\frac{2N'_{12}}{N_0 N_1}dN_1 + \frac{N'_{12}}{N_0}\left(\frac{b'}{N_0}-\frac{a'}{N_0}\right)dN_1 + \frac{N'_{12}dN'_{12}}{N_0}\frac{a'}{N_0}.$$

Jahn ersetzt nun p_0 durch p. Er erhält dann

$$70) \qquad \frac{dp}{p} = -\frac{N'_{12}}{N_0 N_1}\left[2+\frac{N_1}{N_0}(a'-b')\right]dN_1 + \frac{N'_{12}}{N_0}\frac{a'}{N_0}dN'_{12},$$

oder, indem die Concentration

$$71) \qquad \frac{N'_{12}}{N_0} = c'_{12}$$

eingeführt wird:

$$72) \qquad \frac{1}{c'_{12}}\frac{dp}{p} = -\left[2+\frac{N_1}{N_0}(a'-b')\right]\frac{dN_1}{N_1} + \frac{a'}{N_0}dN'_{12}.$$

Nun definirt Jahn für ein und einwerthige Elektrolyte die Grösse q durch

$$73) \qquad q = \frac{N_0}{N'_{12}}\frac{m_e}{m_0} = \frac{N_0}{N_{12}+N_1}\frac{m_e}{m_0} = \frac{1}{c'_{12}}\frac{m_e}{m_0}.$$

Das entspricht also dem unter 43_1) gegebenen Werth. Man bekommt aber

$$74_1) \quad P_K - P_A = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_K^A (1-\varepsilon')\left\{-\left[2+\frac{N_1}{N_0}(a'-b')\right]\frac{dN_1}{N_1} + \frac{a'}{N_0}dN'_{12}\right\}$$

oder

$$74_2) \qquad P_K - P_A = -\frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}(1-\varepsilon')\left\{2\,log\frac{(N_1)_A}{(N_1)_K} + \frac{2}{N_0}(a'-b')\right.$$
$$\left.[(N_1)_A-(N_1)_K] - \frac{a'}{N_0}[(N_{12})_A-(N_{12})_K]\right\}.$$

Für $a' = b' = 0$ folgt die Gleichung 61).

Es muss auffallen, dass trotz Einführung der Dissociationsgleichung doch die Dissociationsgrösse in der Jahn'schen Schlussformel gar nicht enthalten ist. Das liegt an der Ersetzung des p_0 durch p, die doch wohl nicht zulässig ist, denn die ganze Helmholtz'sche Deduction beruht ja gerade auf der Ansicht, dass der Dampfdruck über der Lösung an verschiedenen Stellen verschieden ist, sonst wäre ja von vornherein angenommen, dass die Concentration durch das ganze Elektrolyt die gleiche ist.

Ferner ist bei der Differentiation der Gleichung 64) überall N_0 als constant angesehen, während es doch in gleicher Weise variabel

ist wie N_{12}' oder N_1. Endlich steht überhaupt überall N_0 für $N_0 + N_{12}' + N_1$ und ist K' eigentlich $K(N_0 + N_{12}' + N_1)$. Wenn man all' diese Umstände beachtet, kann man zu keiner anderen Formel gelangen, als die hier dargelegte Theorie, ohne die Jahn'sche Erweiterung der Planck'schen Dissociationslehre, ergiebt.

Auf das Verhältniss all' der zuletzt abgeleiteten Formeln, die übrigens nichts weiter bedeuten, als Modificationen der Helmholtz'schen Formeln, und nur mit Unrecht, wie es geschieht, auf den Namen anderer Autoren getauft werden können, komme ich später zu sprechen.

Hier bemerke ich nur noch, dass, wenn ε, ε' die Werthigkeiten der Ionen darstellen:

$$\varepsilon = \frac{n_1 \varepsilon + n_2 \varepsilon'}{2}$$

zu setzen ist, als Werthigkeit des Elektrolyts.

Ich gehe jetzt über zu der allgemeinen Theorie, die Helmholtz gegeben hat. Er knüpft an den Begriff der von ihm in ihrer ausserordentlichen Bedeutung erkannten freien Energie an.

Wenn U die innere Energie eines Systems bedeutet, P irgend welche Kräfte sind, welche für den Zustand des Systems entscheidende Parameter $\mathfrak{p}$ variiren, so dass die Arbeiten dieser Kräfte durch $P d\mathfrak{p}$ dargestellt werden können, so hat man

$$75) \qquad J dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_a \left(P_a + \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{p}_a} \right) d\mathfrak{p}_a$$

und für umkehrbare Vorgänge weiter

$$76) \qquad \frac{J dQ}{\vartheta} = dS = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_a \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{p}_a} d\mathfrak{p}_a,$$

woraus für isothermische Aenderungen die uns schon bekannte Beziehung zwischen freier Energie

$$77) \qquad F = U - J\vartheta S$$

und Kraft folgt

$$78) \qquad P_a = -\left(\frac{\partial F}{\partial \mathfrak{p}_a} \right)_\vartheta,$$

„d. h. bei allen in constant bleibender Temperatur vorgehenden Uebergängen stellt die Function F den Werth der potentiellen Energie oder des Ergals dar".

Man hat dann ausserdem die ebenfalls schon mitgetheilten Beziehungen

$$79) \qquad \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta} \right)_\mathfrak{p} = -JS$$

und

$$80) \qquad F - \vartheta \left(\frac{\partial F}{\partial \vartheta} \right)_\mathfrak{p} = U.$$

Zuletzt noch

81) $$\vartheta\left(\frac{\partial^2 F}{\partial \vartheta^2}\right)_p = -\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_p = -J\Gamma.$$

Γ ist eine Wärmecapacität bei constant gehaltenem Parameter p. Um die Kräfte berechnen zu können, kommt also alles auf die Ermittelung der freien Energie an.

Nun sei eine Stromquelle gegeben, durch die eine elektromotorische Kraft P die Menge Elektricität de treibt. Die Arbeit ist dann Pde. Nennen wir noch die Wärmemenge, die gleichzeitig der Stromquelle zuzuführen ist, damit ihre Temperatur ϑ erhalten bleibt, dQ, so haben wir

82) $$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial e} + P\right) de,$$

indem wir die innere Energie der Stromquelle als von Temperatur und Elektricitätsdurchgang abhängig ansehen. Ist die Stromquelle eine umkehrbare, so wird zugleich

83) $$\frac{JdQ}{\vartheta} = dS = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial e} de$$

und wir bekommen, wie unter 78)

84) $$P = -\left(\frac{\partial F}{\partial e}\right)_\vartheta.$$

Also ist die elektromotorische Kraft eines Elements allgemein bestimmt durch die freie Energie der in ihm sich abspielenden Vorgänge, nicht durch die Energie selbst, wie die frühere Thomson-Helmholtz'sche Theorie voraussetzte (S. 851).

Zugleich erhält man, da der Vorgang isothermisch sein soll:

85) $$\vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} de = JdQ,$$

wodurch die Wärme bestimmt ist, die dem Element zuzuführen ist, damit seine Temperatur constant bleibt; eine Wärme, die selbstverständlich nicht mit der Joulewärme verwechselt werden darf, und die umkehrbar ist.

Helmholtz wendete seine Formeln zunächst auf ein gekoppeltes System zweier Kalomelelemente mit verschieden concentrirtem Elektrolyt an. Wie die Vorgänge in einem solchen Element sich abspielen, ist schon gesagt (S. 871). Sei nun in einer Raumeinheit der Lösung an irgend einer Stelle des Elements die Menge Wasser w, die Menge Salz s, so wird die freie Energie an gleicher Stelle eine Function auch von

86) $$h = \frac{w}{s}$$

sein.

Ist F' der Werth von F für die Masseneinheit, so haben wir

87) $$F = (w + s) F' = s(1 + h) F'.$$

Geht nun ein Strom durch das Element, so ist die Stromarbeit während der Zeit t gleich Pit. Die gleiche Arbeit ist nach 84) gleich $-\frac{\partial F}{\partial e}$, oder, wenn das elektrochemische Aequivalent des Elektrolyts mit a bezeichnet wird, gleich $-\frac{\partial F}{\partial s} a i t$. Also bekommen wir

88) $$P = -a \frac{\partial F}{\partial s}$$

und zu Folge Gleichung 87)

89) $$P = -a\left[(1 + h) F' - h \frac{\partial}{\partial h} (1 + h) F'\right].$$

Differenzirt man diese Gleichung nach h, so ergiebt sich

90) $$\frac{\partial P}{\partial h} = a h \frac{\partial^2}{\partial h^2} (1 + h) F'.$$

Um die rechts stehende Grösse zu ermitteln, wendet Helmholtz die früher (S. 863) dargelegte Betrachtungsweise an, indem er alles auf Aenderung der Wassermenge zurückführt und diese durch Verdampfen und Niederschlagen wieder ausgleicht. Da s alsdann rechnerisch constant erhalten wird, hat man als Arbeit für die Aenderung der Wassermenge durch Verdampfen oder Niederschlagen um eine Masseneinheit

91) $$\frac{\partial F}{\partial w} = s \frac{\partial}{\partial h} (1 + h) F' \frac{\partial h}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h} (1 + h) F',$$

letzteres zu Folge Gleichung 86). Helmholtz sagt: $-\frac{\partial F}{\partial w}$ ist „als die Kraft zu bezeichnen, mit der Wasser von der Lösung angezogen wird". Andererseits ist allgemein (S. 865)

92) $$\frac{\partial F}{\partial w} = p_h v_h - p_0 v_0 - \int_{v_0}^{v_h} p \, dv,$$

woselbst p_h, v_h Druck und specifisches Volumen gesättigten Dampfes über der Lösung, p_0, v_0 die gleichen Grössen über reinem Wasser bedeuten. Wir bekommen also

93) $$\frac{\partial}{\partial h} (1 + h) F' = p_h v_h - p_0 v_0 - \int_{v_0}^{v_h} p \, dv = p_h v_h - p_0 v_0 - \int_{h=\infty}^{h=h} p \frac{dv}{dh} dh,$$

letzteres, weil für $h = \infty$ das $s = 0$ ist, die Lösung also in reines Wasser übergeht. Integrirt man das letzte Integral partiell, so folgt

94) $$\frac{\partial F'}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h} (1 + h) F' = -\int_{h}^{h=\infty} v \frac{\partial p}{\partial h} dh$$

und da ϑ constant bleiben soll, ergiebt sich weiter

$$95) \qquad \frac{\partial^2}{\partial h^2}(1+h)F' = v\frac{\partial p}{\partial h}.$$

Nunmehr folgt nach Gleichung 90)

$$96) \qquad \frac{\partial P}{\partial h} = a\,h\,v\frac{\partial p}{\partial h}.$$

Die Kraft ist dabei als positiv gerechnet in der Richtung, die der Strom einschlägt von der Stelle, wo die metallische Basis des Salzes aufgelöst wird.

Helmholtz hat bei seinen Versuchen zwei Kalomelelemente mit verschieden concentrirtem Elektrolyt, $ZnCl_2$, entgegengesetzt gekoppelt. Geht der gleiche Strom durch beide Elemente, so wird in dem einen so viel $ZnCl_2$ gebildet, als in dem anderen zersetzt wird, und in jenem so viel Hg_2Cl_2 zersetzt, als in diesem gebildet wird. Gleichwohl können beide zusammen noch eine elektromotorische Kraft geben. Sind h_0 und h_1 die Werthe von h in dem einen und dem anderen Element, wo Ausscheidung bezw. Auflösung des Salzes stattfindet, so ist hiernach die elektromotorische Kraft beider Elemente zusammen, die, wie man sieht, zusammen eine Kette ohne Ueberführung bilden:

$$97) \qquad P_{h_1} - P_{h_0} = a\int_{h_0}^{h_1} h\,v\frac{\partial p}{\partial h}\,dh$$

und unter Anwendung der Boyle-Gay-Lussac'schen Gleichung

$$98) \qquad P_{h_1} - P_{h_0} = a\frac{\vartheta}{\vartheta_0}p_0 v_0\int_{h_0}^{h_1} h\frac{\partial log\,p}{\partial h}\,dh.$$

Es wird nun wie früher gesetzt

$$99) \qquad p_0 - p = \frac{b'}{h}p_0$$

und dann ergiebt sich

$$100) \qquad P_{h_1} - P_{h_0} = a\frac{\vartheta}{\vartheta_0}p_0 v_0 b'\,log\frac{h_1 - b'}{h_0 - b'}.$$

Für höhere Concentrationen reicht die Formel unter 99) nicht aus, dann wird

$$101) \qquad p_0 - p = \frac{\mathfrak{A}}{h} + \frac{\mathfrak{B}}{h^2}$$

oder

$$102) \qquad p = \mathfrak{B}\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{1}{h}\right)\left(\frac{1}{\beta} - \frac{1}{h}\right)$$

angenommen. Man bekommt damit

$$103) \qquad P_{h_1} - P_{h_0} = a\frac{\vartheta}{\vartheta_0}p_0 v_0\left(\beta\,log\frac{h_1 - \beta}{h_0 - \beta} - \alpha\,log\frac{h_1 + \alpha}{h_0 + \alpha}\right).$$

Die Grössen P sind nicht die elektromotorischen Kräfte der beiden Elemente, also nicht die Kräfte bei offenen Elementen, sondern die in diesen unter den gegebenen Umständen treibenden Kräfte, die von jenen Kräften infolge der durch den Stromdurchgang veranlassten besonderen Verhältnisse an den Elektroden durchaus verschieden sein können[1]). Man kann sie aber von jenen bei beiden Elementen in gleicher Weise abweichen lassen und so allerdings, wie geschehen, $P_{h_1} - P_{h_0}$ als elektromotorische Kraft der beiden Elemente zusammen bezeichnen.

Aus Herrn J. Moser's Versuchen über die Dampfspannung über Zinkchloridlösungen leitet Helmholtz für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ als Werthe ab, die für 20,2° C. und Millimeter Wasserdruck gelten,

$$\mathfrak{A} = 4 \,.\, 17{,}1608, \quad \mathfrak{B} = 16 \,.\, 1{,}9559$$

und theilt folgende Tabelle zur Beurtheilung der Formel 101) mit, wobei p_0 mit 239,79 angesetzt ist.

$4 \cdot \frac{1}{h}$	$p_0 - p$		Differenz
	berechnet	beobachtet	
1	19,127	19,50	+ 0,373
2	42,145	39,83	— 2,315
3	69,085	69,87	+ 0,785
4	99,938	101,9	+ 1,962
5	134,701	133,6	— 1,101

Mit den Werthen für $\mathfrak{A}$ und $\mathfrak{B}$ ergiebt sich

$$\alpha = 0{,}24545, \quad \beta = 0{,}53171.$$

Ferner setzt Helmholtz für a, den damaligen Ermittelungen entsprechend, auf Ampère, Gramm und Secunde bezogen

$$a = 0{,}0011363 \, \frac{136}{216} = 0{,}00071545$$

an. Wir müssen jetzt annehmen

$$a = 0{,}0011181 \, \frac{135{,}8}{215{,}3} = 0{,}00070518.$$

Für $p_0 v_0$ ist der bei 0° geltende theoretische Werth $\frac{\overline{R} 273}{18}$ angenommen mit $1{,}25985 \times 10^9$, mit unseren Zahlen haben wir $1{,}257156 \times 10^9$, demnach wäre $a p_0 v_0 = 8{,}8652 \times 10^5$, während die Zahl nach Helmholtz geben würde $9{,}01360 \times 10^5$. Seine Zahlen für die berechnete elektromotorische Kraft wären also im Verhältnis von 1,017 zu 1 zu verkleinern. Indem man alles zu Mitteln vereinigt, bekommt man für $h_1 = 9{,}1992$ und $h_0 = 0{,}8$ zwischen 17,7° C. und 21° C. als-

[1]) Hierauf hat Herr Planck hingewiesen.

Elektromotorische Kraft	
beob.	ber.
0,11541	0,11327

was wohl, Angesichts der so schwierigen Ermittelungen und so unsicheren Rechnungselemente als ausgezeichnete Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung angesehen werden kann.

Wenn man auch hier von den Dissociationsgleichungen Gebrauch machen will, ist Folgendes zu beachten. Man hat für ein binäres Elektrolyt

104) $$h = \frac{w}{s} = \frac{m_0}{m_e} \frac{N_0}{N_{12} + \frac{N_1 + N_2}{2}} = \frac{m_0}{m_e} \frac{c_0}{c_{12} + \frac{c_1 + c_2}{2}}$$

$$= 2 \frac{m_0}{m_e} \frac{1 - (c_{12} + c_1 + c_2)}{c_{12} + c_{12} + c_1 + c_2}$$

also wie früher für die Grösse q. Entsprechend der Gleichung 53) wäre dann

105) $$h = \frac{m_0}{m_e} \frac{1 - \frac{p_0 - p}{p_0}}{\frac{p_0 - p}{2 p_0} + K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K} \frac{p_0 - p}{p_0}}\right)}.$$

Wir bleiben aber bei der Beziehung unter 104) und fügen noch für ein und einwerthige Elektrolyte hinzu die Gleichungen (S. 874)

106) $$c_{12} = K\left(2 + \frac{1}{K} \frac{p_0 - p}{p} - 2\sqrt{1 + \frac{1}{K} \frac{p_0 - p}{p_0}}\right).$$

107) $$c_1 = c_2 = \sqrt{c_{12}}\sqrt{K} = -K\left(1 - \sqrt{1 + \frac{1}{K} \frac{p_0 - p}{p_0}}\right).$$

108) $$\frac{p_0 - p}{p_0} = c_{12} + c_1 + c_2 = c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K},$$

woraus folgt

109) $$p = p_0[1 - (c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K})],$$

110) $$h = \frac{m_0}{m_e} \cdot \frac{1 - (c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K})}{c_{12} + \sqrt{c_{12}}\sqrt{K}}$$

und

111) $$\frac{\partial \log p}{\partial h} dh = -\frac{c_{12} + \sqrt{c_{12}}\sqrt{K}}{c_{12}[1 - (c_{12} + 2\sqrt{c_{12}}\sqrt{K})]} \frac{\partial c_{12}}{\partial h} dh,$$

somit

112) $$h \frac{\partial \log p}{\partial h} dh = -\frac{m_0}{m_e} \frac{1}{c_{12}} \frac{\partial c_{12}}{\partial h} dh = -\frac{m_0}{m_e} d \log c_{12}.$$

Hiernach hätten wir die so einfache Beziehung

$$113)\quad P_{h_1} - P_{h_0} = \frac{m_0}{m_e} a \frac{\vartheta}{\vartheta_0} p_0 v_0 \log \frac{(c_{12})_0}{(c_{12})_1} = 2 \frac{m_0}{m_e} a \frac{\vartheta}{\vartheta_0} p_0 v_0 \log \frac{(N_1)_0}{(N_1)_1}$$

$$= 2 \frac{m_0}{m_e} a R \vartheta \log \frac{(N_1)_0}{(N_1)_1} = 2 \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{(N_1)_0}{(N_1)_1} = 2 \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{(c_1)_0}{(c_1)_1},$$

welche letzteren Darstellungen wieder soweit einer Nernst'schen Darstellung entsprechen. Die Gleichungen stimmen in der Form mit den S. 876 unter 60_2) u. f. angegebenen.

Man kann aus der Gleichung für h den Werth von c_{12} ermitteln und bekommt

$$114)\quad \sqrt{c_{12}} = -\frac{\sqrt{K}}{2} \frac{h'+2}{h'+1} + \sqrt{\frac{1}{h'+1} + \frac{K}{4}\left(\frac{h'+2}{h'+1}\right)^2}, \quad h' = h \frac{m_e}{m_0}$$

somit

$$115_1)\quad P_{h_1} - P_{h_0} = 2 \frac{m_0}{m_e} a R \vartheta \log \frac{-\frac{\sqrt{K}}{2}\frac{h'_0+2}{h'_0+1} + \sqrt{\frac{1}{h'_0+1} + \frac{K}{4}\left(\frac{h'_0+2}{h'_0+1}\right)^2}}{-\frac{\sqrt{K}}{2}\frac{h'_1+2}{h'_1+1} + \sqrt{\frac{1}{h'_1+1} + \frac{K}{4}\left(\frac{h'_1+2}{h'_1+1}\right)^2}}$$

oder

$$115_2)\quad P_{h_1} - P_{h_0} = 2 \frac{m_0}{m_e} a R \vartheta \left\{ \log \frac{\frac{h'_0+2}{h'_0+1}}{\frac{h'_1+2}{h'_1+1}} + \log \frac{\sqrt{1 + \frac{4}{K}\frac{h'_0+1}{(h'_0+2)^2}} - 1}{\sqrt{1 + \frac{4}{K}\frac{h'_1+1}{(h'_1+2)^2}} - 1} \right\}$$

Noch macht Helmholtz auf folgende Beziehungen aufmerksam.

Die Differentiation der Gleichung 90) nach ϑ und Multiplication mit ϑ ergiebt

$$116)\quad \vartheta \frac{\partial^2 P}{\partial h \partial \vartheta} = \vartheta a h \frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1+h)\frac{\partial F'}{\partial \vartheta}\right]$$

Zieht man diese Gleichung von Gleichung 90) ab, so wird

$$117)\quad \frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = a h \frac{\partial^2}{\partial h^2}\left[(1+h)\left(F' - \vartheta \frac{\partial F'}{\partial \vartheta}\right)\right]$$

oder zufolge Gleichung 91)

$$118)\quad \frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = a h \frac{\partial}{\partial h}\frac{\partial}{\partial w}\left(F' - \vartheta \frac{\partial F'}{\partial \vartheta}\right)$$

und wegen 80)

$$119)\quad \frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = a h \frac{\partial}{\partial h}\left(\frac{\partial U'}{\partial w}\right)_\vartheta.$$

$\left(\frac{\partial U'}{\partial w}\right)_\vartheta$ bedeutet aber die bei Verdünnung mit einer Masseneinheit

Wasser zur Constanthaltung der Temperatur zuzuführende Wärme, also $W = -\left(\frac{\partial U'}{\partial w}\right)_\vartheta$ die bei dieser Verdünnung entstehende Wärme. Wir haben aber

$$120) \qquad \frac{\partial}{\partial h}\left(P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}\right) = -ah\frac{\partial W}{\partial h}.$$

Ist eine Verdünnungswärme nicht vorhanden (Bd. 3, 1, S. 101), so wird hiernach

$$121) \qquad \frac{\partial P}{\partial h} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right),$$

somit

$$122) \qquad \frac{\partial P}{\partial h} = C\vartheta.$$

Da für reines Wasser $W = 0$ ist, muss (zuletzt wenigstens) $\frac{\partial W}{\partial h} \lessgtr 0$ sein, je nachdem W positiv ist oder negativ, also Wärme entsteht oder verschwindet. Also bekommen wir nach 120)

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} > \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right), \quad W > 0$$

$$\frac{1}{\vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} < \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(\frac{\partial P}{\partial h}\right), \quad W < 0$$

d. h., wenn Verdünnungswärme überhaupt vorhanden ist, muss $\frac{\partial P}{\partial h}$ langsamer wachsen als die Temperatur, sofern durch die Verdünnung Wärme erzeugt wird, und rascher, wenn dabei Wärme absorbirt wird.

Ferner hat man nach Gleichung 96)

$$123) \qquad \frac{\partial P}{\partial h} - \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} = ah v \frac{\partial p}{\partial h} - \vartheta ah \frac{\partial}{\partial \vartheta}\left(v\frac{\partial p}{\partial h}\right)$$

und wenn

$$v = \frac{\vartheta}{p}\frac{p_0 v_0}{\vartheta_0}$$

gesetzt wird,

$$124) \qquad \frac{\partial P}{\partial h} - \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{\partial P}{\partial h} = ah\frac{p_0 v_0 \vartheta}{\vartheta_0}\left(\frac{\partial \log p}{\partial h} - \frac{\partial}{\partial \vartheta}\vartheta \frac{\partial \log p}{\partial h}\right)$$

$$= -ah\frac{\vartheta^2}{\vartheta_0} p_0 v_0 \frac{\partial}{\partial \vartheta}\frac{\partial \log p}{\partial h}.$$

Nach Gleichung 120) ergiebt sich somit

$$125) \qquad \frac{\partial W}{\partial h} = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0}\vartheta^2 \frac{\partial}{\partial h}\frac{\partial \log p}{\partial \vartheta}$$

und da $W = 0$ sein muss, für $h = \infty$

126) $$W = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0} \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} log \frac{p}{p_0},$$

die bekannte Kirchhoff'sche Gleichung für die Verdünnungswärme.

Wir gehen nochmals zurück auf die Hauptgleichungen. Sie gelten, wie alle Formeln, für umkehrbare Elemente und umkehrbare Vorgänge. Ersteres bedingt, dass die Elemente nicht polarisirbar sind, und dass die in ihnen sich abspielenden Umsetzungen und Bewegungen als solche umkehrbar sind. Sofern nichtumkehrbare Umsetzungen und Bewegungen bestehen (S. 864), müssen diese so geringfügige Energien verwandeln, dass von ihnen abgesehen werden kann. Letzteres verlangt Elemente von sehr geringem Widerstande oder von geringer Stromentwickelung, damit die Joulewärme zu vernachlässigen ist. Alsdann hat man nach Gleichung 85) als Wärme, die bei Durchsendung einer Elektricitätseinheit die Temperatur constant erhält,

127) $$\frac{J d Q}{de} = \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$$

und für eine Elektricitätsmenge e und eine Zeit t, wenn das elektrochemische Aequivalent des Elektrolyts wie bisher mit a bezeichnet wird,

128) $$Q' = \frac{1}{J} i a t \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}.$$

Diese dem Element zuzuführende Wärme negativ genommen ($-Q'$), ist die „secundäre Wärme", von der wir schon eingehend gesprochen haben (S. 839 ff.). Ist die Stromarbeit eines Elements beim Durchgang eines Stromes grösser als die Energie aller chemischen Umsetzungen, so dass die bei diesen Umsetzungen verschwundenen actuellen Energien die dabei entstandenen übertreffen, so muss Q' negativ sein, d. h. es muss dem Element Wärme zugeführt werden, wenn seine Temperatur erhalten bleiben soll. Anderenfalls ist Q' positiv und dem Element ist Wärme zu entziehen. Unter gleichen Umständen steigt die elektromotorische Kraft des Elements mit der Temperatur oder fällt sie. Gleich sind Stromenergie und chemische Energie nur im absoluten Nullpunkt der Temperatur oder wenn die elektromotorische Kraft von der Temperatur nicht abhängt. Das wäre also die Bedingung für die ältere Thomson'sche Theorie.

Die obige Helmholtz'sche Gleichung ist zuerst von Herrn Czapski[1]) geprüft worden. Q' ergiebt sich einerseits aus den Wärmen bei den chemischen Umsetzungen im Element, andererseits aus der Grösse $\vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$. Die Wärmen der chemischen Umsetzungen entnahm der Genannte den Bestimmungen von J. Thomsen, die Aenderung der elektro-

[1]) Wiedem. Ann. 21, 209 (1884).

motorischen Kraft mit der Temperatur bestimmte er selbst für einige Elemente. Als Stromeinheit wurde diejenige genommen, durch die in einer Secunde ein elektrochemisches Aequivalent zersetzt wird. Sie beträgt (S. 806) 193050 praktische elektromagnetische Stromeinheiten. Nennen wir die resultirende Gesammtwärme der chemischen Umsetzungen als entwickelte Wärme $\overline{Q}$, so ist hiernach, wenn P in Volt ausgedrückt wird, in Grammcalorien für ein Grammäquivalent

$$0{,}2362 \times 193050\, P - \overline{Q}$$
$$= 0{,}2362 \times 193050\, \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$$

oder für ein Milligrammäquivalent

$$Q' = 45{,}600\, P - \overline{Q}$$
$$= 45{,}600\, \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}, \quad \alpha' = 45{,}600.$$

Da die chemischen Wärmen in den meisten Fällen nur schätzungsweise haben berechnet werden können, weil die Ermittelungen J. Thomsen's sich nicht auf die bei den Versuchen waltenden Verhältnisse (Concentration, Temperatur) beziehen, konnte auch nur eine rohe Vergleichung der betreffenden Energien stattfinden.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse, darin $K_1 = 1{,}0884$ Volt (siehe nebenstehend).

Von einer Uebereinstimmung der beiden letzten Zahlenreihen kann nicht wohl gesprochen werden, höchstens, dass sie parallel gehen, wird man behaupten dürfen. Die Theorie entspräche also nicht der Erfahrung. Herr Czapski

Element	Temperatur ° C.	P	$\frac{\partial P}{\partial \vartheta}$	Stromarbeit	Chemische Wärme	Q'	$\alpha' \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$
Zn | $ZnCl_2$ Aq | AgCl | Ag . . . . . ($\vartheta = 1{,}2466$)	16	$0{,}9057\, K_1$	$-0{,}000\,24\, K_1$	44,9	$< 54 > 39$	< -9	$-3{,}4$
Zn | $ZnCl_2$ Aq | AgCl | Ag . . . . . ($\vartheta = 1{,}7373$)	17	$0{,}8108\, K_1$	$-0{,}000\,20\, K_1$	40,2	$< 54 > 39$	< -14	$-2{,}8$
Zn | $ZnCl_2$ Aq | AgCl | Ag . . . . . ($\vartheta = 1{,}7373$)	19	$0{,}9197\, K_1$	$-0{,}000\,36\, K_1$	45,2	$< 54 > 39$	< -9	$-5{,}1$
Fe | $FeCl_2$ Aq | ACl | Ag	20	$0{,}6743\, K_1$	$+0{,}000\,66\, K_1$	33,4	17,4	$+16$	$+9{,}5$
Fe | $FeCl_2$ Aq | AgCl | Ag . . . . . (conc.)	16	$0{,}5525\, K_1$	$+0{,}000\,85\, K_1$	27,3	$< 17{,}4$	$> +10$	$+12$

erwähnt noch, dass auch die Kalomelelemente nach dem Typus $Zn|ZnHal_2|Hg_2Hal_2|Hg$, deren elektromotorische Kraft eine nur sehr geringe Abhängigkeit von der Temperatur aufweist, gleichwohl bedeutende Differenzen zwischen der Stromenergie und der resultirenden chemischen Energie besitzen, nämlich zwischen + 17 und + 30, während die Grösse $\alpha' \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$ nur zwischen + 1,5 und + 8 höchstens liegt.

Diese Schwierigkeit für die so constanten und leicht zu übersehenden Kalomelelemente löste sich aber, als Herr Nernst[1]) nachwies, dass die hier in Betracht kommenden chemischen Wärmen der Quecksilberverbindungen von J. Thomsen nicht zutreffend bestimmt waren. Er giebt dann folgende Zusammenstellung für die beobachtete und die nach der Helmholtz'schen Gleichung berechnete elektromotorische Kraft in $^1/_{1000}$ Volt.

Element	Beob.	Berechnet mit $\overline{Q}$ nach	
		J. Thomsen	Nernst
$Zn|ZnCl_2|Hg_2Cl_2|Hg$	+ 1010	+ 604	+ 1004
$Zn|ZnBr_2|Hg_2Br_2|Hg$	1010	453	853
$Zn|ZnJ_2|Hg_2J_2|Hg$	700	242	642
$Cd|CdCl_2|Hg_2Cl_2|Hg$	654	213	613
$Cd|CdBr_2|Hg_2Br_2|Hg$	750	+ 144	544
$Cd|CdJ_2|Hg_2J_2|Hg$	+ 445	— 90	+ 310
$Cu|CuBr_2|Hg_4Br_2|Hg$	0	— 550	— 150

Die Zahlen der vierten Spalte stimmen mit denen der zweiten bei weitem besser als die der dritten.

Die Wärmen nach Herrn Nernst's Ermittelungen sind übrigens

$Hg + 2Cl = HgCl_2 + 53{,}2$	$Hg_2 + Br_2 = Hg_2Br_2 + 16{,}0$
$Hg_2 + Cl_2 = Hg_2Cl_2 + 62{,}6$	$Hg + Br = HgBr + 24{,}5$
$Hg + 2J = HgJ_2 + 24{,}3$	$2Hg + O = Hg_2O + 22{,}2$
$Hg_2 + J_2 = Hg_2J_2 + 28{,}4$	$Hg + O = HgO + 20{,}7$
$Hg + 2Br = HgBr_2 + 40{,}5$	

Ein Theil der hier und in den übrigen Versuchsreihen noch vorhandenen Abweichungen wird zweifellos darin begründet sein, dass die Abhängigkeit der chemischen Energien von der Temperatur nicht berücksichtigt werden konnte. Herr Czapski hebt deshalb mit Recht hervor, dass immer eine Temperatur für die Berechnung von P und $\frac{\partial P}{\partial \vartheta}$ wird angegeben werden können, bei der Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung vorhanden ist, da $\overline{Q}$ immer als Constante gerechnet wird. Wäre $\overline{Q}$ auch in Wirklichkeit constant, so müsste

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 2, 23 (1888).

$$\alpha' P - \alpha' \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = \bar{Q} = const$$

sein, woraus folgen würde

129) $$P = \frac{\bar{Q}}{\alpha'} + B\vartheta$$

und B eine Constante wäre. Diese Gleichung aber ist nicht erfüllt. Nicht einmal als eine lineare Function der Temperatur kann P immer dargestellt werden, in mehreren Fällen trat die Nothwendigkeit einer quadratischen Function hervor. Hierauf ist schon in Bd. 3, 1, S. 462 dieses Werkes hingewiesen.

Zu keinem anderen Ergebniss ist Herr Gockel in seinen zum Theil schon dargelegten Untersuchungen (S. 845 ff.) gelangt. Auch er findet die Helmholtz'sche Theorie durch die Erfahrung wesentlich nur qualitativ bestätigt, quantitativ entspricht sie der Erfahrung nur in einzelnen Fällen. Dagegen hat Jahn in seinen schon ebenfalls (S. 845 ff.) verwendeten Untersuchungen eine vollständige Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung festgestellt. Er nennt die Wärme

130) $$-Q' = \bar{Q} - \alpha' i P = -\alpha' i \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$$

die Helmholtzwärme und findet in Grammcalorien für Milligrammäquivalent bei gewöhnlicher Temperatur:

Element	$\bar{Q}$	$a i P$	Differenz	$-\alpha' i \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$
Daniell.	50,11	50,53	— 0,42	— 0,43
$Cu \mid CuAc_2 \mid PbAc_2 \mid Pb$	17,53	21,68	— 4,15	— 4,78
$Ag \mid AgCl \mid ZnCl_2 + 100\,Aq \mid Zn$.	52,05	46,91	+ 5,14	+ 5,08
„ | „ | „ + 50 „ | „ .	48,91	46,29	+ 2,62	+ 2,61
„ | „ | „ + 25 „ | „ .	46,99	44,33	+ 2,66	+ 2,51
$Ag \mid AgBr \mid ZnBr_2 + 25\,Aq \mid Zn$.	39,76	38,28	+ 1,48	+ 1,33

Die Zahlen der beiden letzten Spalten sind als einander fast gleich anzusehen.

Ebenso günstig für die Theorie sind die Untersuchungen des Herrn Streintz[1]) an Secundärelementen. Die Helmholtzwärme ergiebt sich in zwei Fällen, ermittelt aus chemischer Wärme und Stromenergie, zu 4,28 und 4,05, berechnet aus der Helmholtz'schen Formel zu 4,05 und 3,92.

Wie vieles bei den Berechnungen von den angenommenen Re-

[1]) Wiedem. Ann. 49, 564 (1893).

actionen abhängt, zeigt Herr Cohen[1]) an dem Clarkelement. Die gewöhnlich vorausgesetzte Reaction ist hier

$$Zn + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + ZnSO_4.$$

Die Bildungswärmen für $ZnSO_4$ in Grammcalorien für eine Grammmolekel ist nach J. Thomsen 230090, die von Hg_2SO_4 nach Varet 175000, also wäre nach der obigen Reactionsgleichung die Wärmetönung 55090. Da sich möglicher Weise nicht $ZnSO_4$ bildet, sondern $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ und bei der Hydratisirung von $ZnSO_4$ mit 7 Molekeln Wasser nach J. Thomsen's Versuchen 22690 Calorien entwickelt werden, könnte der Wärmeeffect auch 77780 betragen. Nun ist dieser Wärmeeffect nach der Helmholtz'schen Theorie auch gleich $P - \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}$ in Calorien ausgedrückt. Bei 18° C. ist nach Bestimmungen von mehreren Forschern im Durchschnitt $P = 1{,}4291$ Volt und $\frac{\partial P}{\partial \vartheta} = -\,0{,}001235$ Volt. Also haben wir $\bar{Q} = 2 \times 0{,}2362 \times 96540 \times 1{,}7885 = 2 \times 40783 = 81566$, welche Zahl selbst von der ihr am nächsten liegenden der beiden obigen Zahlen noch um 3756 Calorien abweicht. Nimmt man aber mit Herrn Cohen als Reactionsformel unterhalb 39° C. an

$$Zn + \frac{7}{A-7}(ZnSO_4 + A\,H_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{A}{A-7}(ZnSO_4 + 7\,H_2O),$$

und oberhalb 39° C.

$$Zn + \frac{6}{a-6}(ZnSO_4 + a\,H_2O) + Hg_2SO_4 \rightleftarrows 2\,Hg + \frac{a}{a-6}(ZnSO_4 + 6\,H_2O),$$

so findet der Genannte als chemische Wärmetönung 81127 bezw. 75159, während aus den elektrischen Bestimmungen, berechnet nach Herrn Jäger, im ersten Fall man 81490 erhält, und nach Herrn Barnes im zweiten Fall 75677, so dass die Theorie in vollen Einklang mit der Erfahrung tritt. Die Grössen A, a bedeuten übrigens die Zahl Molekeln Wasser, welche, bei der betreffenden Temperatur, in der Lösung neben einer Molekel $ZnSO_4$ sich befinden.

Genauer wollen wir weiter die Untersuchung des Herrn Dolezalek[2]) für solche Elemente verfolgen, weil sie eine erweiterte Anwendung der Helmholtz'schen Theorie enthalten. Als Reactionsgleichung im Bleiaccumulator ist angenommen:

$$PbO_2 + Pb + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O,$$

von links nach rechts bei Entladung, von rechts nach links bei Ladung. Nun werden zwei solche Accumulatoren (wie bei Helmholtz zwei Kalomelelemente) I, II mit verschieden concentrirter Säure entgegen-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 62 (1900). — [2]) Wiedem. Ann. 69, 894 (1898).

gesetzt gekoppelt. I soll sich entladen, II ladet sich dann. Soviel an Stoffen PbO_2, Pb, $PbSO_4$ in dem einen verbraucht wird, bildet sich in dem anderen. Als stromliefernder Vorgang dient also allein gleichsam „die Ueberführung von H_2SO_4 von I nach II und von H_2O von II nach I", d. h. die Concentrirung der Schwefelsäure in II und die Verdünnung in I.

Es sei die Wärme, welche beim Vermischen von a Grammmolekeln H_2SO_4 mit b Grammmolekeln H_2O entsteht, gleich W. Wächst also die Concentration einer Schwefelsäurelösung um da Grammmolekeln H_2SO_4, so steigt W an um $\frac{\partial W}{\partial a} da$. Nimmt sie durch Zuführung von db Grammmolekeln H_2O ab, so steigt W an um $\frac{\partial W}{\partial b} db$. Indem nun H_2SO_4 in I schwindet und in II entsteht, ist die Differenz der Wärmetönung $\left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{II} - \left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{I}$. Indem weiter H_2O in I entsteht, in II schwindet, ist die Differenz der Wärmetönung $\left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{I} - \left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{II}$. Also beträgt die zur Stromerzeugung vorhandene Energie in Voltcoulombs

131) $$0{,}2362\, U = \left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{II} - \left(\frac{\partial W}{\partial a}\right)_{I} + \left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{I} - \left(\frac{\partial W}{\partial b}\right)_{II}.$$

Nun ist die freie Energie beim Durchgang von 96540 Coulombs nach der Helmholtz'schen Theorie, da es sich um ein umkehrbares System (bis auf die Joulewärmen) handelt, gleich

132) $$F = 96540\,(P_I - P_{II}) = 96540\,P',$$

woselbst $P_I - P_{II}$ die Differenz der elektromotorischen Kräfte der beiden Accumulatoren bedeutet, und da ferner (S. 878, Gleichung 80)

$$F = U + \vartheta \frac{\partial F}{\partial \vartheta}$$

ist, so folgt

133) $$P' = \frac{U}{23073} + \vartheta \frac{\partial P'}{\partial \vartheta}$$

als Gleichung zur Bestimmung von P'. Für W wird nach den Bestimmungen von J. Thomsen angesetzt

134) $$W = \frac{a.b}{b + 1{,}798\,a}\, 17860 \text{ Grammcalorien},$$

man hat dann

135) $$\frac{\partial W}{\partial a} = \frac{b^2}{(b + 1{,}798\,a)^2}\, 17860$$

136) $$\frac{\partial W}{\partial b} = \frac{1{,}798\,a^2}{(b + 1{,}798\,a)^2}\, 17860$$

$\frac{\partial P'}{\partial \vartheta}$ wird nach den Versuchen des Herrn Streintz angenommen.

Nun wird noch eine zweite Berechnungsweise nach der Helmholtz'schen Methode ausgeführt, indem Verdampfung und Niederschlagung von Wasser benutzt wird. Die Verdünnung an H_2SO_4 in I und Verdichtung in II kann durch Verdampfen von Wasser in II und Niederschlagen in I bewirkt werden. Also denkt man sich zunächst zu den überzuführenden Molekeln H_2SO_4 so viel Wasser aus II hinüberdestillirt, bis sie die Concentration der Säure im Accumulator II haben und dann mit dieser Säure vermischt. Haben wir in dieser Säure auf 1 Molekel Schwefelsäure $n = 18\,\frac{b}{a}$ Gramm Wasser, so sind also so viel Gramm hinüber zu destillieren. Seien p_{I}, p_{II} die Wasserdampfspannungen über den Säuren der Accumulatoren, bedeute p die Dampfspannung über Schwefelsäure, so sind die Arbeiten, da das Wasser über I aus H_2SO_4-Lösung heraus zu destilliren und über II in H_2SO_4 hinein zu destilliren ist, für je dn Gramm Wasser

$$137) \qquad A'_{\mathrm{I}} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{18} log\frac{p_{\mathrm{I}}}{p}dn \quad \text{und} \quad A'_{\mathrm{II}} = +\frac{\overline{R}\vartheta}{18} log\frac{p_{\mathrm{II}}}{p}dn,$$

also findet sich die ganze Arbeit zu

$$138) \qquad A_{\mathrm{II}} + A_{\mathrm{I}} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{18}\left(\int_0^{n_{\mathrm{I}}} log\frac{p_{\mathrm{I}}}{p}dn_{\mathrm{I}} - \int_0^{n_{\mathrm{II}}} log\frac{p_{\mathrm{II}}}{p}dn_{\mathrm{II}}\right).$$

Nun haben wir noch Wasser von II nach I hinüber zu destilliren. Das giebt die Arbeit

$$139) \qquad A = \overline{R}\vartheta\, log\frac{p_{\mathrm{II}}}{p_{\mathrm{I}}}.$$

Demnach ist, bezogen auf Volt-Coulombs als Arbeitseinheiten,

$$140_1) \qquad P' = \frac{\overline{R}}{96540}\vartheta\left(\frac{1}{18}\int_0^{n_{\mathrm{II}}} log\frac{p_{\mathrm{II}}}{p}dn - \frac{1}{18}\int_0^{n_{\mathrm{I}}} log\frac{p_{\mathrm{I}}}{p}dn + log\frac{p_{\mathrm{II}}}{p_{\mathrm{I}}}\right)$$

oder

$$140_2) \qquad P' = 0{,}0422 \times 10^{-4}\vartheta\left(n_{\mathrm{II}}\, log\, p_{\mathrm{II}} - n_{\mathrm{I}}\, log\, p_{\mathrm{I}} - \int_{n_{\mathrm{I}}}^{n_{\mathrm{II}}} log\, p\, dn + 18\, log\frac{p_{\mathrm{II}}}{p_{\mathrm{I}}}\right),$$

für Briggische Logarithmen geht der Factor über in 0,110. Die Untersuchungen sind bei 0° C. ausgeführt. Für die Wasserdampfspannungen über den verschiedenen Lösungen bei dieser Temperatur sind die Zahlen von Herrn Dieterici angenommen. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse:

Nr.	Dichte der Lösung	Proc. H_2SO_4	n (Wasser)	Dampfdruck mm Hg	P (Volt)		
					gemessen	berechnet	
						aus 133)	aus 140_2)
II_1	1,496	58,37	69,88	0,796	2,29	2,23	2,27
II_2	1,415	50,73	95,16	1,438	2,18	2,16	2,18
I	1,279	35,82	175,58	2,900	2,05	2,05	2,05
II_3	1,140	19,07	415,8	4,150	1,94	1,94	1,93
II_4	1,028	3,91	2408,4	4,575	1,82	1,83	1,83

Die Zahlen für P wurden erhalten, indem man zu den berechneten Differenzen die Zahl für P_I addirte. Die Uebereinstimmung zwischen den beiden letzten Reihen und der drittletzten ist eine ganz ausserordentliche, und damit die Helmholtz'sche Theorie selbst in der Anwendung auf Säuren als Elektrolyte gerechtfertigt.

Wegen der weiteren Untersuchungen des Herrn Dolezalek über den Nutzeffect der Accumulatoren muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Es hat den Anschein, als wenn die Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft der Elemente mit der Temperatur, wenn auch nicht immer und nicht ganz, doch zum Theil begründet ist in den thermoelektrischen Kräften an den Berührungsstellen zwischen den verschiedenen Theilen der Elemente. Da solche Kräfte sich addiren, so sollte also jene Veränderlichkeit sich als Summe erweisen der Veränderlichkeiten für die Contactkräfte der einzelnen sich berührenden Theile der Elemente, z. B. für das Daniell'sche Element sollte $\frac{dP}{d\vartheta}$ für das ganze Element sich als Summe der $\frac{dP}{d\vartheta}$ für die Combination

$$Cu \mid CuSO_4, \quad CuSO_4 \mid ZnSO_4, \quad ZnSO_4 \mid Zn, \quad Zn \mid Cu$$

zeigen. Indirect hat Helmholtz dieses dargethan für das Kalomelelement. Herr Gockel[1]) hat eine Reihe von unmittelbaren Messungen ausgeführt, deren Ergebnisse ich zusammenstelle:

$Cu \mid CuSO_4$ (16 Proc.)	$\frac{dP}{d\vartheta}$	$= +0{,}000\,739$ Volt
$CuSO_4$ (16 Proc.) $\mid ZnSO_4$ (25 Proc.) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,770$ „
Ganze Kette berechnet	„	$= -0{,}000\,031$ „
Ganze Kette beobachtet	„	$= -0{,}000\,042$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (16 Proc.)	„	$= +0{,}000\,739$ „
$CuSO_4$ (16 Proc.) $\mid ZnSO_4$ (1,8 Proc.) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,880$ „
Ganze Kette berechnet	„	$= -0{,}000\,141$ „
Ganze Kette beobachtet	„	$= -0{,}000\,220$ „

[1]) Wiedem. Ann. **40**, 436 (1890).

$Zn \mid ZnSO_4$ (0,5 n)	$\frac{dP}{d\vartheta}$	$= -0{,}000\,800$ Volt
$ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid CuSO_4$ (0,5 n) $\mid Cu$	„	$= +0{,}000\,735$ „
für die ganze Kette: berechnet	„	$= -0{,}000\,065$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (0,5 n)	„	$= +0{,}000\,715$ „
$CuSO_4$ (0,5 n) $\mid ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,800$ „
für die ganze Kette: berechnet	„	$= -0{,}000\,085$ „
$Zn \mid ZnSO_4$ (0,5 n), Na_2SO_4 (0,5 n)	„	$= -0{,}001\,040$ „
Na_2SO_4 (0,5 n), $ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid CuSO_4$ (0,5 n) $\mid Cu$	„	$= +0{,}000\,785$ „
für die ganze Kette: berechnet	„	$= -0{,}000\,255$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (0,5 n)	„	$= +0{,}000\,735$ „
$CuSO_4$ (0,5 n) $\mid ZnSO_4$ (0,5 n), Na_2SO_4 (0,5 n) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,987$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= -0{,}000\,252$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	$= -0{,}000\,250$ „
$Zn \mid ZnSO_4$ (0,5 n)	„	$= -0{,}000\,774$ „
$ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid CdSO_4$ (0,5 n) $\mid Cd$	„	$= +0{,}000\,724$ „
für die ganze Kette: berechnet	„	$= -0{,}000\,050$ „
$Cd \mid CdSO_4$ (0,5 n)	„	$= -0{,}000\,669$ „
$CdSO_4$ (0,5 n) $\mid ZnSO_4$ (0,5 n) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,784$ „
für die ganze Kette: berechnet	„	$= -0{,}000\,115$ „
$Cu \mid CuSO_4$ (0,5 n)	„	$= +0{,}000\,769$ „
$CuSO_4$ (0,5 n) $\mid CdSO_4$ (0,5 n) $\mid Cd$	„	$= -0{,}000\,619$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= +0{,}000\,150$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	$= +0{,}000\,147$ „
$Pb \mid PbAc_2$ (0,5 n)	„	$= +0{,}000\,184$ „
$PbAc_2$ (0,5 n) $\mid ZnAc_2$ (0,5) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,592$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= -0{,}000\,408$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	$= -0{,}000\,402$ „
$Pb \mid Pb(NO_3)_2$ (0,5 n)	„	$= -0{,}000\,267$ „
$Pb(NO_3)_2$ (0,5 n) $\mid Cu(NO_3)_2$ (0,5 n) $\mid Cu$	„	$= +0{,}000\,613$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= +0{,}000\,346$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	$= +0{,}000\,178$ „
$Pb \mid PbSO_4$, $ZnSO_4$	„	unmerklich „
$ZnSO_4$, $PbSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$	„	$= -0{,}000\,774$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= -0{,}000\,774$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	$= -0{,}000\,770$ „
$Pb \mid PbCl_2$, $ZnCl_2$	„	$= +0{,}000\,400$ „
$ZnCl_2$, $PbCl_2 \mid ZnCl_2 \mid Zn$	„	$= -0{,}000\,437$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= -0{,}000\,037$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	s. schwach negativ
$Hg \mid HCl_2$, $ZnCl_2$ (0,5 n)	„	$= +0{,}000\,531$ Volt
$ZnCl_2$ (0,5 n), $HgCl_2 \mid ZnCl_2$ (1 n) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,455$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= +0{,}000\,076$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	$= +0{,}000\,090$ „
$Ag \mid AgCl$, $ZnCl_2$ (0,5 n)	„	$= +0{,}000\,143$ „
$ZnCl_2$ (0,5 n), $AgCl \mid ZnCl_2$ (0,5 n) $\mid Zn$	„	$= -0{,}000\,562$ „
für die ganze Kette { berechnet	„	$= -0{,}000\,419$ „
für die ganze Kette { beobachtet	„	$= -0{,}000\,419$ „

Offenbar sind die Ergebnisse sehr günstig für die Voraussetzung. Doch giebt es auch Ausnahmen, so für die Combination $Pb \mid Pb(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$, wo die Berechnung einen fast doppelt so grossen Temperaturcoëfficienten erscheinen lässt als die Beobachtung rechtfertigte. Wegen weiteren Materials [1]) zur Beurtheilung dieser Frage verweise ich auf spätere Darlegungen.

Eine Erweiterung der Helmholtz'schen Theorie in anderer Richtung hat Herr R. Gans [2]) gegeben. Er unterscheidet mit anderen vier Arten von Elementen: I und III entsprechen dem Concentrationselement und den gekoppelten Kalomelelementen, die also beide von Helmholtz behandelt sind. I ist nach Herrn Nernst ein Element mit bezüglich des Kations umkehrbaren Elektroden, nach Herrn Ostwald ein Element mit beweglichem Kation. Von den beiden anderen Elementen soll II das von Herrn Nernst als Element mit bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden, nach Herrn Ostwald als Element mit beweglichem Anion bezeichnete sein. Der Typus ist

$$Hg \mid Hg_2SO_4 \text{ fest} \left| \begin{matrix} ZnSO_4\,Aq \\ c'_{12} \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} ZnSO_4\,Aq \\ c''_{12} \end{matrix} \right| Hg_2SO_4 \text{ fest} \mid Hg,$$

also mit zwei verschieden concentrirten Lösungen und depolarisirten Elektroden. Die Elemente vom Typus IV sollen dem Daniell'schen Elemente entsprechen, also etwa sein

$$Zn \mid ZnSO_4\,Aq \mid CuSO_4\,Aq \mid Cu.$$

Die Vorgänge in I und III sind schon geschildert (S. 863 und S. 879). In II geht ein Anion von der Kathode zur Anode und verbindet sich dort mit dem metallischen Quecksilber zum depolarisirenden Salz. Zugleich werden z' Aequivalente Salz von der (concentrirteren) Anodenflüssigkeit zur (weniger concentrierten) Kathodenflüssigkeit übergeführt. In IV endlich verlieren Anode und Kathodenlösung je ein Aequivalent, und gewinnen Kathode und Anodenlösung je ein Aequivalent.

Alle Elemente sind (abgesehen von Diffusion, Joulewärme und ähnlichem) umkehrbar, da sie sich entweder von vornherein nicht polarisiren, wie I und IV, oder mit Depolarisirungsmitteln (die festen Quecksilbersalze) versehen sind, wie II und III.

Die ganze Arbeit, die vom System geleistet wird, besteht aus der Stromarbeit und irgend welchen anderen Arbeiten, wie Bewegung der Salzmengen, Aenderung der Temperatur u. s. f. Wir haben demnach für diese Arbeit allgemein

141) $$dA = \Sigma A_x dq_x + Pde.$$

Die gleiche Arbeit ist für umkehrbare Vorgänge auch (S. 878, Gleichung 77) u. 78):

[1]) Vergl. auch eine Arbeit von Hoorweg: Wiedem. Ann. 9, 532 (1880). — [2]) Ann. d. Phys. 6, 315 (1901).

142) $$dA = -dU + J\vartheta dS,$$

also[1])

143) $$\Sigma A_x dq_x + Pde = -dU + J\vartheta dS.$$

Es werden nun als Variabele ausser anderen unbestimmt gelassenen, die mit x bezeichnet sind, insbesondere Temperatur ϑ und Elektrolytgehalt s eingeführt. Da e völlig willkürlich genommen werden kann, nach ihr aber s sich richtet, so haben wir

144) $$\frac{\partial e}{\partial \vartheta} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial e}{\partial s} > 0.$$

In der That ist

145) $$\begin{cases} \frac{\partial e}{\partial s} = \frac{1}{1-\varepsilon} \text{ bei Elementen I,} \\ \frac{\partial e}{\partial s} = \frac{1}{\varepsilon} \text{ bei Elementen II,} \\ \frac{\partial e}{\partial s} = 1 \text{ bei Elementen III und IV.} \end{cases}$$

Wir haben nun, indem

146) $$\frac{\partial e}{\partial s} = K$$

gesetzt wird:

147) $$\begin{aligned} {}_1^2\Big| \Sigma A_x \left(\frac{\partial q_x}{\partial \vartheta}\delta\vartheta + \frac{\partial q_x}{\partial s}\delta s + \Sigma \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\delta x_i\right) + PK\delta s \Big|_1^2 \\ = {}_1^2\Big| -\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\delta\vartheta - \frac{\partial U}{\partial s}\delta s - \Sigma \frac{\partial U}{\partial x_i}\delta x_i \\ + J\vartheta\left(\frac{\partial S}{\partial \vartheta}\delta s + \frac{\partial S}{\partial s}\delta s + \Sigma \frac{\partial S}{\partial x_i}\delta x_i\right)\Big|_1^2 \end{aligned}$$

Die Grössen sind zweimal zu rechnen für die Anodenflüssigkeit und für die Kathodenflüssigkeit, oder für die concentrirtere und die weniger concentrirte; heisst erstere 1, letztere 2, so haben wir zugleich

148) $$\delta s_2 = -\delta s_1.$$

Die zweimalige Rechnung soll durch Striche mit 1 und 2 angedeutet sein.

Wir bekommen nun aus 147):

149_1) $${}_1^2\Big| \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial \vartheta}\Big|_1^2 = -{}_1^2\Big| \frac{\partial U}{\partial \vartheta} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\Big|_1^2,$$

150_1) $${}_1^2\Big| \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial s} + KP\Big|_1^2 = -{}_1^2\Big| \frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\Big|_1^2,$$

151_1) $${}_1^2\Big| \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\Big|_1^2 = -{}_1^2\Big| \frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\Big|_1^2.$$

[1]) Herr Gans hat die Grösse S überall mit entgegengesetztem Vorzeichen genommen, wodurch seine Formeln mit den üblichen nicht in Einklang zu bringen sind.

In der ersten dieser Gleichungen ist zu beachten, dass ϑ sich auf das ganze Element beziehen soll, dann fallen die Kennzeichnungen durch 1, 2 fort. In der dritten sind die x an den verschiedenen Stellen von einander unabhängig, also können auch hier die Kennzeichnungen fortgelassen werden. So bekommen wir unter Beachtung von 148) und indem

$$P_2 - P_1 = P$$

gesetzt wird:

$$149_2) \qquad \sum_x A_x \frac{\partial q_x}{\partial \vartheta} = -\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial \vartheta}\right),$$

$$150_2) \qquad \sum_x \left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_2 - \sum_x \left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\right)_1 + KP$$
$$= -\left(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\right)_1,$$

$$151_2) \qquad \sum_x A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i} = -\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\right).$$

Das Element erster Art hat mit dem dritter Art den ganzen Vorgang gemein, der im Ergebniss dargestellt werden kann: Ueberführung eines Metallions von der Anode zur Kathode, Ueberführung einer Salzmolekel von der Kathode zur Anode. Bezeichnen wir P für das dritte Element mit P', so muss sein, da hier $K' = 1$ ist,

$$152) \qquad KP = P' + Const.$$

Die Constante hängt von der Beschaffenheit der Elektroden in den beiden Elementen ab. Also bekommen wir:

$$153) \qquad \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = \frac{\partial P'}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \frac{P}{1-\dot{z}}}{\partial \vartheta} = \frac{1}{1-\dot{z}} \frac{\partial P}{\partial \vartheta} - \frac{1}{(1-\dot{z})^2} \frac{\partial \dot{z}}{\partial \vartheta} P.$$

Die Vergleichung eines Elements erster Art mit einem Element dritter Art lehrt also die Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen mit der Temperatur kennen, was Herr J. Moser ermittelt hat.

Die gleiche Schlussweise wird auf ein Element zweiter und eines dritter Art angewendet. Aber ich glaube nicht, dass dieses zulässig ist.

Aus der dritten Gleichung, 151_2), folgt durch Differentiation und Subtraction:

$$\sum \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\right)\right]_{s_2} - \sum \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\right)\right]_{s_1}$$
$$= -\left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\right)\right]_2 + \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(\frac{\partial U}{\partial x_i} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial x_i}\right)\right]_1,$$

also durch Subtraction von der nach x_i differenzirten zweiten Gleichung, 150_2):

$$154) \qquad \frac{\partial KP}{\partial x_i} = \Big|_1^2 \sum_x \left(\frac{\partial q_x}{\partial s}\frac{\partial A_x}{\partial x_i} - \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\frac{\partial A_x}{\partial s}\right)\Big|_2^1$$
$$= \Big|_1^2 \sum_x \left[\frac{\partial}{\partial s}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial x_i}\right) - \frac{\partial}{\partial x_i}\left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\right)\right]\Big|_1^2.$$

Diese Gleichung wird benutzt, um die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen oder der elektromotorischen Kraft vom Druck zu ermitteln. Nimmt man nämlich $x_i = p$ als Druck, so ist $A\,dq = p\,dV$, somit

$$155)\quad \frac{\partial KP}{\partial p} = \int_1^2 \left| \frac{\partial}{\partial s}\left(p\frac{\partial V}{\partial p}\right) - \frac{\partial}{\partial p}\left(p\frac{\partial V}{\partial s}\right)\right|_1^2 = +\frac{\partial V}{\partial s_1} - \frac{\partial V}{\partial s_2}.$$

Ist v das specifische Volumen der Lösung, w die Masse des Wassers, s die des Salzes in der Lösung, so hat man

$$156)\quad V = (w + s)\,v,$$

also, weil w unverändert bleibt,

$$157)\quad \frac{\partial V}{\partial s} = v + (w + s)\frac{\partial v}{\partial s} = \frac{1}{\delta}\left(1 - \frac{(w + s)}{\delta}\frac{\partial \delta}{\partial s}\right),$$

δ ist die Dichte der Salzlösung, deren Abhängigkeit vom Salzgehalt also bekannt sein muss.

Bei Elementen zweiter und dritter Art ist $K = 1$, also angenähert

$$158)\quad \frac{\partial P}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial s_1} - \frac{\partial V}{\partial s_2} = \frac{1}{\delta_1}\left(1 - \frac{s_1}{\delta_1}\frac{\partial \delta_1}{\partial s_1}\right) - \frac{1}{\delta_2}\left(1 - \frac{s_2}{\delta_2}\frac{\partial \delta_2}{\partial s_2}\right),$$

eine Gleichung, die Herr Duhem abgeleitet und die schon Helmholtz gegeben hat. Sie ist von Herrn Gilbault[1]) geprüft und durchaus bestätigt worden. Er fand für eine Druckzunahme von 100 Atmosphären als Zunahme der elektromotorischen Kraft:

Element	$104\frac{\partial P}{\partial p}$ Volt	
	beob.	ber.
Daniell: 20 Proc. $ZnSO_4$	+ 5	+ 5,17
„ 27,5 „ $ZnSO_4$	+ 2	+ 2,20
Warren de la Rue: 1 Proc. $ZnCl_2$	+ 7	+ 6,62
„ „ „ „ 40 „ $ZnCl_2$	— 5	— 5,04
Planté Accumulator: 8,8 Proc. H_2SO_4	— 12	— 12,7
Bunsen	— 405	— 383
Volta	— 600	— 576
Lalande u. Chaperon	— 9	— 13,5
Gaskette	+ 845	+ 865

Herr Gilbault ging von einer Helmholtz'schen Gleichung aus:

$$159)\quad \frac{\partial P}{\partial p} = \frac{v_1 - v_2}{9654}.$$

P ist in Volt gemessen, v_1, v_2 je in Cubikcentimeter, p in Gramm, Centimeter, Secunde. v_1, v_2 unterscheiden sich von einander in Folge

[1]) S. 899.

der abweichenden Concentrationen der Lösungen. Als Volumina von Flüssigkeiten werden sie nur wenig vom Druck beeinflusst, also folgt, wenn $P^{(p_1)}$ die Kraft bei Atmosphärendruck, $P^{(p)}$ die beim Druck p bedeutet:

$$160) \quad P^{(p)} - P^{(p_1)} = \frac{v_1 - v_2}{9654}(p_1 - p) = p_1 \frac{v_1 - v_2}{9654}\left(1 - \frac{p}{p_1}\right).$$

Mit dieser Formel sind die in der obigen Zusammenstellung unter „berechnet" verzeichneten Zahlen abgeleitet. Was die Gaskette anbetrifft, so ist für diese selbstverständlich $v_1 - v_2$ nicht von p unabhängig. Gilt das Boyle-Gay-Lussac'sche Gesetz und bedeutet $(v_1 - v_2)^{(1)}$ den Wert dieser Grösse bei Atmosphärendruck, so hat man[1]):

$$161) \quad v_1 - v_2 = \frac{(v_1 - v_2)^{(1)}}{p} p_1,$$

also

$$162) \quad P^{(p)} - P^{(p_1)} = \frac{(v_1 - v_2)^{(1)}}{9654} p_1 \log \frac{p}{p_1}.$$

Entsprechende Versuche, wie Herr Gilbault, hat auch Herr Gans an einem Element nach dem ersten Typus,

$$\mathrm{Zn} \;\Big|\; \begin{matrix} \mathrm{ZnSO_4} \\ c'_{12} \end{matrix} \;\Big|\; \begin{matrix} \mathrm{ZnSO_4} \\ c''_{12} \end{matrix} \;\Big|\; \mathrm{Zn},$$

bei 18° C. angestellt, sie sind bereits Bd. 3, 1, S. 463 dieses Werkes mitgetheilt. Hier füge ich die darstellende Interpolationsformel hinzu:

$$P = 0{,}01644\,(1 + 0{,}000134\,p)\ \text{Volt},$$

wo p den Ueberdruck über eine Atmosphäre bedeutet.

Er führt noch folgende Berechnung durch, die die Abhängigkeit der Ueberführungszahlen vom Drucke feststellt. Wir messen s in Gramm und haben dann, wenn a das Aequivalentgewicht darstellt:

$$163) \quad \frac{\partial KP}{\partial p} = -a \left| \frac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2.$$

Nehmen wir in erster Näherung KP als lineare Function von p an, so wird hiernach:

$$164) \quad KP = K_1 P_1 - ap \left| \frac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2,$$

also, wenn

$$P = P_0\,(1 + \alpha' p)$$

angesetzt wird:

$$165) \quad 1 - \varepsilon' = (1 - \varepsilon_1) \frac{1 + \alpha' p}{1 - \dfrac{(1 - \varepsilon_1)\,a \left| \dfrac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2}{P_0} p}$$

[1]) Die folgende Formel ist in dem Referate sowohl der Fortschritte der Physik 47, 479, als in den Beiblättern 16, 216 unrichtig angegeben.

und in weiterer Annäherung

$$166) \quad 1 - \varepsilon^{\cdot} = (1 - \varepsilon_1^{\cdot}) \left[1 + p \left(\alpha' + \frac{(1 - \varepsilon_1^{\cdot})\, a \left| \frac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2}{P_0} \right) \right].$$

Die Grösse $\frac{\partial V}{\partial s}$ berechnet der Genannte aus Untersuchungen des Herrn F. Kohlrausch[1]) an Zinksulfatlösungen bei 18°:

für $\delta_{\frac{18^0}{18^0}} = 1{,}0600$ zu $0{,}0354$	wobei ist $\frac{w}{s} = 16{,}20$
„ $\delta_{\frac{18^0}{18^0}} = 1{,}0060$ „ $0{,}0317$	„ „ $\frac{w}{s} = 168{,}8$

woraus $\left| \frac{\partial V}{\partial s} \right|_1^2 = -0{,}0037$ folgt. Weiter ermittelt er aus der Helmholtz'schen Interpolationsformel für Zinksulfat bei Atmosphärendruck:

$$1 - \varepsilon_1^{\cdot} = 0{,}636 + 0{,}18\,511 \left(\frac{w}{s} \right)^{0{,}28636}$$

mit den oben angegebenen Werthen für $\frac{w}{s}$ zwei Beträge für $1 - \varepsilon_1^{\cdot}$ und nimmt das Mittel mit

$$1 - \varepsilon_1^{\cdot} = 0{,}699.$$

Hiernach findet sich, da für Zinksulfat $\alpha' = 0{,}000\,134$ war,

$$1 - \varepsilon^{\cdot} = 0{,}699\ (1 + 0{,}000\,12\ p).$$

Dem Sinne nach stimmt dieses mit dem Verhalten der Leitfähigkeit des Sulfats.

Wir kehren zurück zu den Gleichungen unter 149_2) bis 151_2) und verfahren mit der ersten und zweiten wie vorher mit der zweiten und dritten von ihnen. Es wird dann:

$$167_1) \quad \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = + \left|_1^2 \right| J \frac{\partial S}{\partial s} \left| + \right|_1^2 \left| \Sigma_x \left[\frac{\partial A_x}{\partial s} \frac{\partial q_x}{\partial \vartheta} - \frac{\partial A_x}{\partial \vartheta} \frac{\partial q_x}{\partial s} \right] \right|$$

oder

$$167_2) \quad \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = + \frac{1}{\vartheta} \left|_1^2 \right| J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s} \left| + \right|_1^2 \left| \Sigma_x \left[\frac{\partial}{\partial s} \left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial \vartheta} \right) - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s} \right) \right] \right|.$$

Nehmen wir $A_x = p$ und betrachten die Verhältnisse bei constantem Druck, so fällt das zweite Glied fort und es bleibt

$$168) \quad \vartheta \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = - J \left(\vartheta \frac{\partial S}{\partial s_1} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial s_2} \right)$$

und für Elemente zweiter und vierter Art:

$$169) \quad \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = - J \left(\vartheta \frac{\partial S}{\partial s_1} - \vartheta \frac{\partial S}{\partial s_2} \right).$$

[1]) Wiedem. Ann. 6, 40 (1879).

Zieht man die Gleichung 168) von der unter 150_2) ab, so folgt:

$$170_1) \quad KP - \vartheta \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = -\frac{\partial U}{\partial s_2} + \frac{\partial U}{\partial s_1} - \Big[\sum_x \Big(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_2 - \sum_x \Big(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_1\Big]$$

oder

$$170_2) \quad KP - \vartheta \frac{\partial KP}{\partial \vartheta} = -\Big(\frac{\partial U}{\partial s} + \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_2 + \Big(\frac{\partial U}{\partial s} + \Sigma A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_1.$$

Aber die beiden Glieder rechter Hand, multiplicirt mit $\frac{\partial e}{\partial s}$, stellen die, in Folge der beim Durchgang von Elektricität im Element geleisteten Arbeiten, zur Constanthaltung der Temperatur erforderlichen Energievermehrungen für Stromeinheit an den beiden Elektrodenseiten dar. Nennen wir diese zusammen in Wärmeeinheit ausgedrückt $\overline{Q}$, so folgt also für Stromeinheit und ein Aequivalent:

$$171_1) \quad \alpha\vartheta \frac{\partial KP}{c\vartheta} = \alpha KP - K\overline{Q} = KQ'.$$

Bei Elementen dritter und vierter Art ist $K = 1$, somit

$$172) \quad \alpha\vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = \alpha P - \overline{Q} = Q'.$$

Das ist die Helmholtz'sche Gleichung.

Sonst besteht die Gleichung unter 171_1), welche also die für Veränderlichkeit der Ueberführungszahlen und die besondere Art der Elemente corrigirte Helmholtz'sche Gleichung sein würde.

Man kann sie schreiben:

$$171_2) \quad \alpha\vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = \alpha P - \alpha P \frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} - \overline{Q} = Q'.$$

Das wäre eine wichtige Ergänzung der Helmholtz'schen Theorie gerade für die einfachsten Ketten [1]).

Zuletzt hat man aus Gleichung 150_2):

$$173) \quad KP = -\Big(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\Big)_2 + \Big(\frac{\partial U}{\partial s} - J\vartheta \frac{\partial S}{\partial s}\Big)_1 - \Sigma\Big(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_2 + \Sigma\Big(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_1$$

oder

$$174) \quad KP = -\Big(\frac{\partial F}{\partial s}\Big)_2 + \Big(\frac{\partial F}{\partial s}\Big)_1 - \Sigma\Big(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_2 + \Sigma\Big(A_x \frac{\partial q_x}{\partial s}\Big)_1,$$

[1]) Indessen ist diese Ergänzung, wie man leicht sieht, doch auch schon in dieser Theorie, soweit sie sich auf Concentrationsketten bezieht, enthalten, was aber die Bedeutung der Arbeit des Herrn Gans nicht vermindert.

für isopiestisch-isothermische Verhältnisse folgt hieraus:

$$175) \qquad KP = -\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_1 = -\Big|_1^2 \frac{\partial F}{\partial s}\Big|_1^2,$$

die Helmholtz'sche Gleichung, denn um sie auf diese zurückzuführen, haben wir rechts noch mit $\frac{\partial e}{\partial s} = K$ zu multipliciren, wodurch alles auf Aenderung der freien Energie beim Durchgang einer Elektricitätseinheit zurückgeführt wird. Die Gleichung geht dann über in:

$$176) \qquad P = -\left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_2 + \left(\frac{\partial F}{\partial s}\right)_1.$$

Diese Gleichung ist aber von beschränkterer Bedeutung als die Helmholtz'sche unter 84), denn es ist bei ihr von allen Vorgängen zwischen den beiden Elektrodenseiten abgesehen. Sie gilt also auch nur für Elemente, bei denen dieses geschehen darf, wie oben bei den vier hervorgehobenen.

Es giebt noch viele Auseinandersetzungen über die Helmholtz'sche Theorie und ihr Verhältniss zu der Erfahrung, ich kann auf die besonderen Lehrbücher verweisen, zumal Einzelnes noch Erwähnung finden wird. Man darf wohl sagen, dass wenige Theorien von so umfassender Bedeutung und so engem Anschluss an die Erfahrung aufgestellt sind wie die Helmholtz'sche. Und alle noch weiter zu discutirenden Theorien bedeuten im Grunde nur andere Ausdrücke für diese Helmholtz'sche Theorie oder eine Fortbildung dieser Theorie. Doch haben sich die gefundenen Wendungen als sehr fruchtbringend eben für die Fortbildung dieser Theorie erwiesen und für die Einreihung dieser Theorie in andere umfassende Lehren.

104. Elektromotorische Kraft und Dissociation, Oxydations- und Reductionselemente, Gaselemente, Elemente mit gemischten Elektroden und Elektrolyten, elektrolytische Thermoelemente, elektrometrische Analyse.

Das Wesentliche der Helmholtz'schen Theorie besteht in dem Nachweis, dass die elektromotorische Kraft einer Stromquelle bestimmt ist durch die freie Energie der in der Stromquelle stattfindenden Aenderungen. So oft diese freie Energie sich ermitteln lässt, ist damit auch die elektromotorische Kraft festgestellt. Helmholtz selbst hat zwei Fälle behandelt, die oben dargelegt sind, einen dritten von ihm durchgearbeiteten Fall werden wir später kennen lernen.

Herr van't Hoff hat noch für weitere Fälle die freie Energie abzuleiten gelehrt und wir gelangen dadurch zu einer neuen Darstellung der Helmholtz'schen Theorie, die zu bequemeren Formeln führt und die Betrachtungen vereinfacht.

In diesem Abschnitt und seinen Unterabtheilungen werden die einfacheren Beziehungen zwischen der Zusammensetzung der Elektrolyte und den elektromotorischen Kräften dargelegt.

a) Allgemeine Gleichungen, einfache Elektrolyte und gemischte.

Wir unterscheiden von vornherein zwischen einfachen Elektrolyten und gemischten. Ein einfaches Elektrolyt soll so geartet sein, dass oder als wenn seine Ionen nur aus einer Molekel, oder zwar aus mehreren (etwa polymerisirten) aber gleichen Molekeln entstanden sind. Bei einem gemischten Elektrolyt werden die Ionen aus verschiedenen Molekeln hervorgegangen sein.

Wir beschäftigen uns zuerst mit den einfachen Elektrolyten. Da wir auch die Elektroden einzubeziehen haben, sprechen wir allgemein von Stoffen.

Zwei Stoffe, die ein umkehrbares System bilden, seien durch Accente unterschieden, der Strom gehe vom Stoff, der mit einem Accent bezeichnet ist, zu dem ohne Accent. Die Potentialdifferenz zwischen den beiden Stoffen in der Richtung des Stromes ist

$$1) \qquad P = -\frac{\partial F'}{\partial e} + \frac{\partial F}{\partial e}.$$

Die Massen der an den Reactionen betheiligten Einzelstoffe dieser beiden Stoffe seien M_1', M_2', ..., M_i'; M_1, M_2, ..., M_x. Die freien Energien dieser Einzelstoffe bezogen auf Masseneinheit: F_1', F_2', ..., F_i'; F_1 F_2, ..., F_x. So haben wir:

$$2) \qquad \begin{cases} F' = M_1' F_1' + M_2' F_2' + \cdots + M_i' F_i', \\ F \;\; = M_1 F_1 + M_2 F_2 + \cdots + M_x F_x. \end{cases}$$

Da bei der Durchströmung der Stoffe es sich um Massenumsetzungen handelt, bekommen wir:

$$3) \qquad P = -\left(F_1' \frac{\partial M_1'}{\partial e} + F_2' \frac{\partial M_2'}{\partial e} + \cdots + F_i' \frac{\partial M_i'}{\partial e}\right) + \left(F_1 \frac{\partial M_1}{\partial e} + F_2 \frac{\partial M_2}{\partial e} + \cdots + F_x \frac{\partial M_x}{\partial e}\right).$$

Die $\frac{\partial M}{\partial e}$ werden abhängen von den Zersetzungen in den Einzelstoffen und von Zuführung und Abführung von Stoffen.

Wir nehmen erst Combinationen ohne Zu- und Abführung von Stoffen. Hierzu also gehören auch die Elemente ohne Ueberführung. Dann ist allgemein:

$$4) \qquad \frac{\partial M_e'}{\partial e} = \pm n_{i'} a_{i'},$$

5) $$\frac{\partial M_e}{\partial e} = \pm n_l a_l; \quad (l' = 1, 2, 3 \ldots, i; \; l = 1, 2, 3, \ldots, \varkappa).$$

$a'_{l'}\, a_l$ bedeuten die elektrochemischen Aequivalente der einzelnen Stoffe, $n'_1, n'_2, \ldots, n'_i$ sind die Zahlen Molekeln der ersten Einzelstoffe, die mit einander in Reaction treten, $n_1, n_2, \ldots, n_\varkappa$ die entsprechenden Grössen für die zweiten Einzelstoffe. Zu diesen Einzelstoffen können selbstverständlich auch Theile der beiden Hauptstoffe gehören.

Wir nennen noch $\varepsilon'_1, \varepsilon'_2, \ldots, \varepsilon'_i$ die Werthigkeiten der ersten Einzelstoffe, ebenso $m'_1, m'_2, \ldots, m'_i$ die Moleculargewichte und lassen die Symbole $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots, \varepsilon_\varkappa$; $m_1, m_2, \ldots, m_\varkappa$ die gleiche Bedeutung für die zweiten Einzelstoffe haben.

Sind dann noch a', a die elektrochemischen Aequivalente der beiden Hauptstoffe, so bekommen wir nach den Faraday'schen Gesetzen allgemein:

6) $$a'_{l'} = \frac{m'_{l'}}{m'} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{l'}} a', \qquad a_l = \frac{m_l}{m} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_l} a.$$

Wir scheiden nunmehr diejenigen Einzelstoffe, welche eine Massenvermehrung erfahren, von denjenigen, deren Masse verringert wird. $\alpha'_1, \alpha'_2, \ldots$; $\beta'_1, \beta'_2, \ldots$, mögen diese beiden Massen für den ersten Hauptstoff, $\alpha_1, \alpha_2, \ldots$; $\beta_1, \beta_2, \ldots$, für den zweiten kennzeichnen. Alsdann wird:

7) $$\begin{aligned} P = -\frac{a'}{m'}\Big[& m'_{\alpha'_1} n'_{\alpha'_1} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_1}} F'_{\alpha'_1} + m'_{\alpha'_2} n'_{\alpha'_2} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_2}} F'_{\alpha'_2} + \cdots \\ & - \Big(m'_{\beta'_1} n'_{\beta'_1} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_1}} F'_{\beta'_1} + m'_{\beta'_2} n'_{\beta'_2} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_2}} F'_{\beta'_2} + \cdots \Big) \Big] \\ + \frac{a}{m}\Big[& m_{\alpha_1} n_{\alpha_1} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_1}} F_{\alpha_1} + m_{\alpha_2} n_{\alpha_2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_2}} F_{\alpha_2} + \cdots \\ & - \Big(m_{\beta_1} n_{\beta_1} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_1}} F_{\beta_1} + m_{\beta_2} n_{\beta_2} \frac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_2}} F_{\beta_2} + \cdots \Big) \Big]. \end{aligned}$$

Wir haben nun für die freien Energien (Bd. 3, 1, S. 33, Gleichung 32_3):

8) $$F' = \vartheta (R' \log c' - \psi'), \quad F = \vartheta (R \log c - \psi).$$

Die c', c sind die Concentrationen. An sich beziehen sie sich, da die F den Masseneinheiten angehören, auf Masseneinheiten. Wir dürfen sie aber, wie bisher, für Raumeinheiten rechnen, da sich dadurch nur die Grössen ψ', ψ ändern. Diese letzteren Grössen sind in der Planck'schen Dissociationstheorie Functionen nur von Druck und Temperatur. Wird diese Theorie nach Jahn oder Herrn Nernst erweitert, so gehen sie über in algebraische (gegebenen Falls lineare) Functionen der Concentrationen mit Coëfficienten, die Functionen von Druck und Temperatur bedeuten. Wir bekommen nunmehr, indem gesetzt wird:

9) $$n'_{\alpha'} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'}} = \nu'_{\alpha'}, \quad n'_{\beta'} \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'}} = \nu'_{\beta'}, \quad n_\alpha \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\alpha} = \nu_\alpha, \quad n_\beta \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\beta} = \nu_\beta,$$

10)
$$\begin{cases} \Psi_{\alpha'} = n'_{\alpha'_1} m'_{\alpha'_1} \dfrac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_1}} \psi'_{\alpha'_1} + n'_{\alpha'_2} m'_{\alpha'_2} \dfrac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\alpha'_2}} \psi'_{\alpha'_2} + \cdots, \\ \Psi_{\beta'} = n'_{\beta'_1} m'_{\beta'_1} \dfrac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_1}} \psi'_{\beta'_1} + n'_{\beta'_2} m'_{\beta'_2} \dfrac{\varepsilon'}{\varepsilon'_{\beta'_2}} \psi'_{\beta'_2} + \cdots, \\ \Psi_{\alpha} = n_{\alpha_1} m_{\alpha_1} \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_1}} \psi_{\alpha_1} + n_{\alpha_2} m_{\alpha_2} \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_{\alpha_2}} \psi_{\alpha_2} + \cdots, \\ \Psi_{\beta} = n_{\beta_1} m_{\beta_1} \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_1}} \psi_{\beta_1} + n_{\beta_2} m_{\beta_2} \dfrac{\varepsilon}{\varepsilon_{\beta_2}} \psi_{\beta_2} + \cdots, \end{cases}$$

11)
$$P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(log \frac{c'^{\nu'_{\alpha'_1}}_{\alpha'_1} c'^{\nu'_{\alpha'_2}}_{\alpha'_2} \cdots}{c'^{\nu'_{\beta'_1}}_{\beta'_1} c'^{\nu'_{\beta'_2}}_{\beta'_2} \cdots} - \frac{1}{\overline{R}} log \frac{\Psi'_{\alpha'}}{\Psi'_{\beta'}} \right)$$
$$+ \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(log \frac{c^{\nu_{\alpha_1}}_{\alpha_1} c^{\nu_{\alpha_2}}_{\alpha_2} \cdots}{c^{\nu_{\beta_1}}_{\beta_1} c^{\nu_{\beta_2}}_{\beta_2} \cdots} - \frac{1}{\overline{R}} log \frac{\Psi_{\alpha}}{\Psi_{\beta}} \right),$$

weil zugleich auch ist

12)
$$a' = \frac{m'}{\varepsilon' e}, \quad a = \frac{m}{\varepsilon e}.$$

Wenn in jedem der beiden sich berührenden Stoffe zwischen den Einzelstoffen Gleichgewicht herrscht, bezeichnen wir die entsprechenden Concentrationen mit C. Alsdann ist:

13)
$$\frac{C'^{\nu'_{\alpha'_1}}_{\alpha'_1} C'^{\nu'_{\alpha'_2}}_{\alpha'_2} \cdots}{C'^{\nu'_{\beta'_1}}_{\beta'_1} C'^{\nu'_{\beta'_2}}_{\beta'_2} \cdots} = \left(\frac{\Psi'_{\alpha'}}{\Psi'_{\beta'}}\right)^{\frac{1}{\overline{R}}}, \quad \frac{C^{\nu_{\alpha_1}}_{\alpha_1} C^{\nu_{\alpha_2}}_{\alpha_2} \cdots}{C^{\nu_{\beta_1}}_{\beta_1} C^{\nu_{\beta_2}}_{\beta_2} \cdots} = \left(\frac{\Psi_{\alpha}}{\Psi_{\beta}}\right)^{\frac{1}{\overline{R}}}.$$

Also wird für jedes dieser Concentrationssysteme das Potential der beiden Stoffe gegen einander von der Art des betreffenden Stoffes, in dem Gleichgewicht herrscht, unabhängig. Wenn beide Concentrationssysteme zugleich stattfinden, also in beiden Stoffen stabiles Gleichgewicht besteht, ist das Potential gleich Null, die Stoffe sind zu einander indifferent.

Wir wollen nunmehr die Gleichungen etwas bequemer schreiben. Es seien $\nu'_1, \nu'_2; \ldots, \nu'_i$ und ebenso $\nu_1, \nu_2, \ldots, \nu_x$, positive und negative Zahlen, deren Beträge aus den Reactionsgleichungen in den betreffenden beiden Stoffen sich ergeben müssen, so haben wir auch:

14)
$$P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left[log\,(c'^{\nu'_1}_1 c'^{\nu'_2}_2 \ldots c'^{\nu'_i}_i) - log\,K' \right]$$
$$+ \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[log\,(c^{\nu_1}_1 c^{\nu_2}_2 \ldots c^{\nu_x}_x) - log\,K \right].$$

Die K sind die Gleichgewichtscoëfficienten (auch Dissociationscoëfficienten) der beiden sich berührenden Stoffe. Also wird auch:

15) $$P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e} log \frac{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} \dots c_i'^{\nu_i'}}{C_1'^{\nu_1'} C_2'^{\nu_2'} \dots C_i'^{\nu_i'}} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_x^{\nu_x}}{C_2^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_x^{\nu_x}}.$$

Haben wir eine Reihe von Stoffen, die sich nach einander berühren, so giebt jede Berührungsstelle eine Potentialdifferenz der obigen Grösse. Die gesammte Potentialdifferenz ist eine Summe dieser Einzeldifferenzen. In dieser Summe ist jeder Stoff zweimal vertreten, einmal positiv, einmal negativ. Es kann so unter Umständen seine Wirkung herausfallen, aber es braucht das nicht zuzutreffen, da die Concentrationen in diesem Stoffe auf der einen Seite andere sein können als auf der anderen.

Es giebt selbstverständlich Elemente, die auch geschlossen ganz aus Elektrolyten bestehen, indem ein Elektrolyt den Schliessungsbogen bildet. Solche Elemente haben keine bestimmten Elektroden. Wir lassen sie übrigens zunächst bei Seite. Wir nehmen vielmehr an, dass die Endglieder des offen gedachten Elements Elektroden sind. Bedeutet P_A die Potentialdifferenz an der Anode, P_K die an der Kathode, sind von der Anode an gerechnet 1, 2, 3, ... die Nummern der auf einander folgenden Elektrolyte, φ_{12}, φ_{23}, φ_{34}, ... die nach der obigen Formel zu berechnenden Potentialdifferenzen zwischen diesen Elektrolyten, so hat man für die ganze elektromotorische Kraft des Elements, positiv im Element von der Anode zur Kathode gerechnet,

16$_1$) $$P = P_A + P_K + \varphi_{12} + \varphi_{23} + \varphi_{34} + \cdots$$

oder, indem man die Summe der Potentialdifferenzen an den Berührungsstellen zwischen den Elektrolyten mit φ bezeichnet, also setzt,

17) $$\varphi = \varphi_{12} + \varphi_{23} + \varphi_{34} + \cdots;$$

16$_2$) $$P = P_A + P_K + \varphi.$$

Wir wenden die Formel 15) an auf die Endglieder des Elements. Dort ist je einer der Stoffe, an der Anode der voraufgehende, an der Kathode der folgende, eine Elektrode. Wir setzen voraus, dass diese Elektroden entweder keine inneren Aenderungen erfahren, also nur an Gesammtmasse zu- oder abnehmen können, oder zwar solchen inneren Aenderungen unterliegen, aber nur in Bezug auf Ionen, welche in dem angrenzenden Elektrolyt enthalten sind. Es verrechnen sich nun diese Aenderungen der Elektroden auf Aenderungen im Elektrolyt. In beiden Fällen kann man das auf die Elektrode in der Gleichung unter 15) entfallende Glied als, ausser von der Beschaffenheit der Elektrode (um allgemeiner zu sprechen), lediglich von Temperatur und Druck abhängig ansehen. Also wird man haben:

17$_1$) $$P_K = P_K^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \dots c_i^{\nu_i}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots C_i^{\nu_i}} \right)_K,$$

18$_1$) $$P_A = P_A^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \dots c_x^{\mu_x}}{C_1^{\mu_1} C_2^{\mu_2} \dots C_x^{\mu_x}} \right)_A.$$

$P_K^{(0)}$ und $P_A^{(0)}$ sind darin Functionen von Druck und Temperatur.

Setzt man

19) $$P_K^{(0)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} log\, \Gamma_K^{\nu_1+\nu_2+\cdots+\nu_i},$$

$$P_A^{(0)} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} log\, \Gamma_A^{\mu_1+\mu_2+\cdots+\mu_x}$$

und macht dann

20) $$\begin{cases} (\Gamma_K C_1 = \gamma_1, \quad \Gamma_K C_2 = \gamma_2, \ldots, \Gamma_K C_i = \gamma_i)_K, \\ (\Gamma_A C_1 = \gamma_1, \quad \Gamma_A C_2 = \gamma_2, \ldots, \Gamma_A C_x = \gamma_x)_A, \end{cases}$$

so wird auch

17_2) $$P_K = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \ldots \gamma_i^{\nu_i}}\right)_K,$$

18_2) $$P_A = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}}{\gamma_1^{\mu_1} \gamma_2^{\mu_2} \ldots \gamma_x^{\mu_x}}\right)_A.$$

Die γ sind dann diejenigen Concentrationen der reagirenden Stoffe im Elektrolyt, für welche die Elektrodenpotentiale verschwinden und elektrische Neutralität zwischen ihnen und dem betreffenden Elektrolyt herrscht.

Die gesammte elektromotorische Kraft des Elements ist:

21_1) $$P = P_A^{(0)} + P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[\frac{1}{\varepsilon_A} log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}}{C_1^{\mu_1} C_2^{\mu_2} \ldots C_x^{\mu_x}}\right)_A - \frac{1}{\varepsilon_K} log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i}}{C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \ldots C_i^{\nu_i}}\right)_K\right] + \varphi,$$

oder auch

21_2) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[\frac{1}{\varepsilon_A} log \left(\frac{c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}}{\gamma_1^{\mu_1} \gamma_2^{\mu_2} \ldots \gamma_x^{\mu_x}}\right)_A - \frac{1}{\varepsilon_K} log \left(\frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i}}{\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \ldots \gamma_i^{\nu_i}}\right)_K\right] + \varphi,$$

Ich setze nun zur Abkürzung:

22) $$(c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \ldots c_i^{\nu_i})_K = R_K, \quad (c_1^{\mu_1} c_2^{\mu_2} \ldots c_x^{\mu_x}) = R_A,$$

23) $$\begin{cases} \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} log\, (\gamma_1^{\nu_1} \gamma_2^{\nu_2} \ldots \gamma_i^{\nu_i})_K = -\overline{P}_K, \\ \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} log\, (\gamma_1^{\mu_1} \gamma_2^{\mu_2} \ldots \gamma_x^{\mu_x}) = -\overline{P}_A. \end{cases}$$

Die R sind die Concentrationsfunctionen, die auch in den Reactionsgleichungen vertreten sind, z. B. in den Gleichgewichtsgleichungen, woselbst sie in die Gleichgewichtscoëfficienten K übergehen. Es wird aber

$17_3)$ $$P_K = \dot{P}_K - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} log\ R_K,$$

$18_3)$ $$P_A = \overline{P}_A + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} log\ R_A;$$

$21_3)$ $$P = \overline{P}_A + \overline{P}_K + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_A} log\ R_A - \frac{1}{\varepsilon_K} log\ R_K\right) + \varphi.$$

In dieser Form entsprechen die Gleichungen solchen, die Herr van 't Hoff aufgestellt hat. Und sie sind sehr bequem, wenn man die angegebene Bedeutung der R beachtet.

Wir werden diese Gleichungen oft auch in der Form schreiben:

$17_4)$ $$P_K = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e}(log\ R_K - log\ K_K),$$

$18_4)$ $$P_A = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e}(log\ R_A - log\ K_A);$$

$21_4)$ $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_A} log\ R_A - \frac{1}{\varepsilon_K} log\ R_K - \frac{1}{\varepsilon_A} log\ K_A + \frac{1}{\varepsilon_K} log\ K_K\right) + \varphi.$$

Wir gehen nun zu den gemischten Elektrolyten über.

Wir fassen die Einzelelektrolyte so auf, wie sie sich in der Mischung befinden. Ihre chemische Beschaffenheit braucht nicht mit dem der Elektrolyte vor der Mischung übereinzustimmen. Haben wir z. B. ein Salz in eine wässerige Lösung hineingethan, so kann sich das Salz hydrolysiren, wir haben es dann in der Lösung mit dem Salz, seiner Säure und seiner Base zu thun. Wir nehmen ferner an, dass die Gesammtreaction sich in Einzelreactionen auflösen lässt, deren jede nur in der Stärke, nicht in der Art und in den Stoffen variiren kann. Wir dürfen dann jede Reaction als von den anderen Reactionen höchstens nach Stärke abhängig ansehen, nicht jedoch nach Art und nach den Stoffen.

Dieses hat zur Folge, dass nunmehr in Bezug auf jede Reaction die Mischung als einfaches Elektrolyt behandelt werden darf. Und so bekommen wir, je nachdem das gemischte Elektrolyt sich an der Kathode oder an der Anode befindet:

24) $$P_K = \overline{P}_K - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{A_K^{(1)}}{\varepsilon_K^{(1)}} log\ R_K^{(1)} + \frac{A_K^{(2)}}{\varepsilon_K^{(2)}} log\ R_K^{(2)} + \cdots + \frac{A_K^{(\lambda)}}{\varepsilon_K^{(\lambda)}} log\ R_K^{(\lambda)}\right),$$

$$25)\quad P_A = \overline{P}_A + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{A_A^{(1)}}{\varepsilon_A^{(1)}} log\ R_A^{(1)} + \frac{A_A^{(2)}}{\varepsilon_A^{(2)}} log\ R_A^{(2)} + \cdots + \frac{A_A^{(\lambda')}}{\varepsilon_A^{(\lambda')}} log\ R_A^{(\lambda')}\right).$$

Die R sind die Concentrationsfunctionen für die einzelnen Reactionen und die ε sind die Werthigkeiten immer desjenigen Elektrolyts, auf das die betreffende Reaction bezogen ist. Die Abhängigkeit von den Werthigkeiten der Reactionsstoffe spricht sich in den Gleichungen für die ν aus.

Nach den Faraday'schen Gesetzen haben wir

$$26)\quad A_K^{(1)} + A_K^{(2)} + \cdots + A_K^{(\lambda)} = 1,$$

$$27)\quad A_A^{(1)} + A_A^{(2)} + \cdots + A_A^{(\lambda')} = 1.$$

Offenbar sind die A diejenigen Bruchtheile der Elektricitätseinheit, welche von den einzelnen Elektrolyten des Gemisches transportirt werden. Darf man annehmen, dass die Elektrolyte die Elektricität im Gemisch nach Maassgabe ihrer Werthigkeit und ihrer Concentration führen, so wird man setzen:

$$28)\quad A_K^{(1)} = \left(\frac{\varepsilon^{(1)}\bar{c}_1}{\varepsilon^{(1)}\bar{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\bar{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda)}\bar{c}_\lambda}\right)_K,$$

$$A_K^{(2)} = \left(\frac{\varepsilon^{(2)}\bar{c}_2}{\varepsilon^{(1)}\bar{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\bar{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda)}\bar{c}_\lambda}\right)_K, \ldots;$$

$$29)\quad A_A^{(1)} = \left(\frac{\varepsilon^{(1)}c_1}{\varepsilon^{(1)}\bar{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\bar{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda')}\bar{c}_{\lambda'}}\right)_A,$$

$$A_A^{(2)} = \left(\frac{\varepsilon^{(2)}\bar{c}_2}{\varepsilon^{(1)}\bar{c}_1 + \varepsilon^{(2)}\bar{c}_2 + \cdots + \varepsilon^{(\lambda')}\bar{c}_{\lambda'}}\right)_A, \ldots.$$

Die $\bar{c}$ sind die Concentrationen der Elektrolyte in der Mischung, und man wird als solche zwar die Elektrolyte in derjenigen Beschaffenheit nehmen, die sie in der Mischung haben, aber noch vor aller Reaction, also z. B. vor Ionisirung. Indessen werden so einfache Beziehungen nicht immer stattfinden und es erfordert jeder Fall eine besondere Betrachtung.

Wir müssen nun auch Combinationen mit Ueberführung in den Kreis unserer Entwickelungen ziehen. Derartige Combinationen kommen an den Elektroden im Allgemeinen nicht in Betracht. Denn ob Elektroden Ionen in die Elektrolyte senden oder Elektrolyte in die Elektroden, stets findet an der Grenze eine Ueberführung in einen neutralen Stoff statt und es handelt sich nur um Concentrationsänderungen neutraler Stoffe. Anders verhält es sich zwischen zwei Elektrolyten (oder zwischen verschieden concentrirten Lösungen) eines Elektrolyts (S. 813 ff.). Hier können Ionen aus einem Elektrolyt in das

andere übergehen und dadurch entstehen weitere Aenderungen der freien Energie. In welcher Weise diese Ueberführung in Rechnung zu setzen ist, haben wir an der Theorie von Helmholtz schon kennen gelernt. Wir schliessen Diffusion aus, es handelt sich nur um die Wanderung der Ionen. Wir nehmen einfache Elektrolyte und nehmen ferner an, dass jedes Elektrolyt in seiner ganzen Masse überall gleiche Concentrationen seiner Bestandteile hat, oder Unabhängigkeit der Ueberführung von der Concentration.

Wir gehen auf die Formel 3) zurück, ändern aber die Bezeichnung ein wenig, indem wir sie schreiben:

$$P = -\left(F_1 \frac{\partial M_1}{\partial e} + F_2 \frac{\partial M_2}{\partial e} + \cdots + F_i \frac{\partial M_i}{\partial e}\right)_{\mathrm{I}} + \left(F_1 \frac{\partial M_1}{\partial e} + F_2 \frac{\partial M_2}{\partial e} + \cdots + F_x \frac{\partial M_x}{\partial e}\right)_{\mathrm{II}}.$$

I und II beziehen sich also auf die beiden sich berührenden Elektrolyte. In beiden Elektrolyten seien durch $p, q, r, \ldots$ die Kationen, durch $u, v, w, \ldots$ die Anionen bezeichnet, welche Ueberführung erfahren. Die Ueberführungszahlen seien $\dot{\varepsilon}_p, \dot{\varepsilon}_q, \dot{\varepsilon}_r, \ldots$; $\dot{\varepsilon}'_u, \dot{\varepsilon}'_v, \dot{\varepsilon}'_w, \ldots$ Alsdann haben wir zu den früheren Ausdrücken für P noch zu addiren:

$$30)\quad \Pi = -\frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left\{\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{I}}}\left[\dot{\varepsilon}_p \log c_p^{\bar{\nu}p} + \dot{\varepsilon}_q \log c_q^{\bar{\nu}q} + \dot{\varepsilon}_r \log c_r^{\bar{\nu}r} + \cdots - \left(\dot{\varepsilon}'_u \log c_u^{\bar{\nu}u} + \dot{\varepsilon}'_v \log c_v^{\bar{\nu}v} + \dot{\varepsilon}'_w \log c_w^{\bar{\nu}w} + \cdots\right)\right]_{\mathrm{I}} - \frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{II}}}\left[\dot{\varepsilon}_p \log c_p^{\bar{\nu}p} + \dot{\varepsilon}_q \log c_q^{\bar{\nu}q} + \dot{\varepsilon}_r \log c_r^{\bar{\nu}r} + \cdots - \left(\dot{\varepsilon}'_u \log c_u^{\bar{\nu}u} + \dot{\varepsilon}'_v \log c_v^{\bar{\nu}v} + \dot{\varepsilon}'_w \log c_w^{\bar{\nu}w} + \cdots\right)\right]_{\mathrm{II}}\right\}.$$

Die ν entsprechen den früher mit ν bezeichneten Grössen, es ist also allgemein

$$\bar{\nu}_\lambda = \bar{n}\frac{\varepsilon}{\varepsilon_\lambda}.$$

Aber die $\bar{n}$ sind nicht identisch mit den Reactionszahlen n. Es sind Vergesellschaftungsgrössen, indem sie die Gruppen Ionen anzeigen, welche zusammen wandern. Ihre Beträge sind nicht bekannt, man darf aber, wie die Erfahrung lehrt, in der Regel sie alle gleich und gleich 1 ansetzen. Dann werden also alle $\bar{\nu}$ gleich

$$\bar{\nu}_\lambda = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_\lambda}$$

und man hat

$$30')\quad \Pi = -\frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left\{\frac{1}{\varepsilon_{\mathrm{I}}}\left[\dot{\varepsilon}_p \log c_p^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}} + \dot{\varepsilon}_q \log c_q^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_q}} + \dot{\varepsilon}_r \log c_r^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_r}} + \cdots - \left(\dot{\varepsilon}'_u \log c_u^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_u}} + \dot{\varepsilon}'_v \log c_v^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_v}} + \dot{\varepsilon}'_w \log c_w^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_w}} + \cdots\right)\right]_{\mathrm{I}}\right.$$

$$-\frac{1}{\varepsilon_{II}}\Big[z_p \log c_p^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_p}} + z_q \log c_q^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_q}} + z_r \log c_r^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_r}} + \cdots$$

$$-\left(z_u \log c_u^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_u}} + z_v \log c_v^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_v}} + z_w \log c_w^{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_w}} + \cdots\right)\Big]_{II}\Big\}.$$

Die c beziehen sich selbstverständlich hier nur auf Ionen.

Statt der Ueberführungszahlen können wir die Beweglichkeiten einführen, denn es ist nach den Gleichungen 11) und 12) auf S. 616 allgemein:

31)
$$\begin{cases} z = \dfrac{l}{l+l'} = \dfrac{L}{L+L'}, \\ z' = \dfrac{l'}{l+l'} = \dfrac{L'}{L+L'}. \end{cases}$$

Die entsprechenden Formeln für gemischte Elektrolyte hinzuschreiben, darf ich nach dem früheren unterlassen.

Bei den vorstehenden Entwickelungen ist von allen äusseren Arbeiten abgesehen. Fallen solche Arbeiten vor, so sind die Formeln entsprechend zu vervollständigen. Wir werden später sehen, in welcher Weise.

Für die Zahlenberechnung haben wir:

32)
$$\overline{R} = 831{,}5 \times 10^5,$$

$$e = 9654 \text{ absolute elektromagnetische Einheiten,}$$

dann wird

33)
$$\frac{\overline{R}}{e} = 8613$$

und wenn P in Volt ausgedrückt werden soll:

34)
$$\frac{\overline{R}}{e} = 8613 \times 10^{-8} \text{ Volt.}$$

Will man noch statt der natürlichen Logarithmen Briggische setzen, so ist durch 0,4343 zu dividiren, wodurch man

35)
$$\frac{\overline{R}}{e}\,\frac{1}{0{,}4343} = 0{,}0001983, \text{ oder fast genau } 0{,}0002$$

erhält.

Wir betrachten nun eine Reihe von einfachen Fällen und können dabei eine Sonderung in der Weise herbeiführen, dass wir Elemente, bei denen nur die Vorgänge an den Endgliedern entscheidend sind, von denjenigen, bei denen auch die Vorgänge in den übrigen Teilen berücksichtigt werden müssen, trennen. Vielfach wird diese Trennung mit derjenigen in einfache Elemente und zusammengesetzte übereinkommen, aber keineswegs in allen Fällen. Wir werden im Gegentheil

Beispiele von einfachen Elementen kennen lernen, bei denen nicht allein die Vorgänge an den Elektroden entscheidend sind, sondern auch die im Elektrolyt, und umgekehrt solche von zusammengesetzten Elementen, bei denen von den Vorgängen in den Elektrolyten selbst fast ganz abgesehen werden kann.

Wir nehmen zunächst Elemente mit einfachen (nicht gemischten) Elektrolyten, also mit strenger Hintereinanderschaltung. Die Elektroden sollen keine Ionen aussenden, oder wenn sie es doch thun, nur solche Ionen, wie sie in den angrenzenden Elektrolyten bereits vorhanden sind.

b) Concentrationselemente und verwandte andere Elemente.

Alle Concentrationselemente bestehen aus zwei verschieden concentrirten Lösungen des gleichen Elektrolyts in Berührung mit zwei gleichen Elektroden, die mit dem Elektrolyt entweder das Kation oder das Anion gemein haben. Nach der bereits von Helmholtz festgehaltenen, von Herrn Nernst besonders betonten Unterscheidung giebt es also zwei Arten von Concentrationselementen, Kationelemente, Elemente erster Art (mit beweglichem Kation) und Anionelemente, Elemente zweiter Art (mit beweglichem Anion). Bei den Kationelementen sind die Elektroden Metalle und von derselben Art wie das Metall des Elektrolyts, bei den Anionelementen muss zwischen den Elektrolyten und den metallischen Elektroden ein festes Elektrolyt eingeschaltet sein, das mit dem Elektrolyt das Anion, mit den Elektroden das Kation gemeinsam hat. Es ist der Depolarisator. Demnach sind Schemata für diese Elemente:

Kationelemente: $Ag \mid AgNO_3\ (c_1) \mid AgNO_3\ (c_2) \mid Ag$ Elemente erster Art,

Anionelemente: $Hg \mid Hg_2Cl_2 \mid HCl\ (c_1) \mid HCl\ (c_2) \mid Hg_2Cl_2 \mid Hg$ } Elemente zweiter Art.

Die c bedeuten die Concentrationen der betreffenden Lösungen. Das Hg_2Cl_2 ist der Depolarisator.

Elektroden der bezeichneten Art, die also auch umkehrbar sind, nennt Herr Luther recht zutreffend ionogen, und zwar kationogen und anionogen. Elemente mit kationogener Elektrode und anionogener seien als Kation-Anion-Elemente bezeichnet.

Wir nehmen erst ein Kationelement. An der Kathode schlägt sich Kation aus dem Elektrolyt nieder, an der Anode tritt Kation aus dieser Anode in das Elektrolyt. Das sind also die Vorgänge unmittelbar an den Berührungsflächen zwischen den Elektrolyten und den Elektroden.

Sie werden bestimmt durch die Concentration der Kationen daselbst. Das Anion kommt nicht in Betracht, da es in der Lösung verbleibt (S. 863).

Hiernach haben wir nach den Formeln 21_2) und 30') für ein binäres Elektrolyt

$$1)\quad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\Big[\frac{1}{\dot{\varepsilon}_A}\log\frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}_K}\log\frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K} - \frac{1}{\dot{\varepsilon}_A}\dot{\varepsilon}_A\log\dot{c}_A + \frac{1}{\dot{\varepsilon}'_A}\dot{\varepsilon}'_A\log c'_A + \frac{1}{\dot{\varepsilon}_K}\dot{\varepsilon}_K\log\dot{c}_K - \frac{1}{\dot{\varepsilon}'_K}\varepsilon_K\log c_K\Big] + \varphi_K.$$

Wenn die beiden das Concentrationselement zusammensetzenden Elektrolyte einander der Art nach gleich sind, nur dass ihre Concentrationen verschieden sind, eigentliche Concentrationselemente, müssen auch die Kationen wie die Anionen zu beiden Seiten von gleicher Art sein, also dass man hat

$$\dot{\varepsilon}_A = \dot{\varepsilon}_K = \dot{\varepsilon}, \qquad \dot{\varepsilon}'_A = \dot{\varepsilon}'_K = \varepsilon'$$

und demnach

$$2_1)\quad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\,e}\Big[\log\frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A} - \log\frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K} - \dot{\varepsilon}_A\log\dot{c}_A + \dot{\varepsilon}_K\log\dot{c}_K + \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'}\varepsilon'_A\log c_A - \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'}\varepsilon'_K\log c'_K\Big] + \varphi_K.$$

Die Grösse

$$2'_a)\qquad P_K^{(A)} = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\,e}\log\frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A}$$

ist das Kationpotential der Anode gegen die Lösung, die

$$2''_a)\qquad P_K^{(K)} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\,e}\log\frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K}$$

das Kationpotential der Lösung gegen die Kathode. Die Grösse

$$2'''_a)\quad P_{L_1 L_2} = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\dot{\varepsilon}\,e}\Big(\dot{\varepsilon}_K\log\dot{c}_K - \dot{\varepsilon}_A\log\dot{c}_A - \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'}\varepsilon'_K\log\varepsilon'_K + \frac{\dot{\varepsilon}}{\varepsilon'}\varepsilon'_A\log c'_A\Big)$$

ist das Potential der beiden Lösungen gegen einander infolge der Ueberführung, das Ueberführungspotential.

Insgesammt wird

$$2_2)\qquad P_K = P_K^{(A)} + P_K^{(K)} + P_{L_1 L_2}.$$

Wir haben nur Punkt mit Strich zu vertauschen, um die entsprechenden Gleichungen für Anionpotentiale und ein Anionelement zu erhalten. Also

$$2'_b)\qquad P_A^{(K)} = +\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon'\,e}\log\frac{c'_K}{\gamma'_K},$$

$$2''_b)\qquad P_A^{(A)} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon'\,e}\log\frac{c'_A}{\gamma'_A},$$

$2_b''')$ $P_{L_1 L_2} = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}(z'_A \log c'_A - z'_K \log c'_K - \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} z_A \log c_A + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} z_K \log c_K)$.

Die Ueberführungszahlen sind von den Concentrationen abhängig, worauf früher bei den Helmholtz'schen Entwickelungen Rücksicht genommen ist. Da es sich hier um Näherungsformeln für verdünnte Lösungen handelt, sehen wir von dieser Abhängigkeit ab, setzen also

3) $$z_A = z_K = z, \quad z'_A = z'_K = z'$$

und haben

4) $$P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\log\frac{c_A}{\gamma_A} - \log\frac{c_K}{\gamma_K} - z \log\frac{c_A}{c_K} + \frac{z}{\varepsilon'} z' \log\frac{c'_A}{c'_K}\right] + \varphi_K.$$

Hierin nun muss nach den Faraday'schen Gesetzen sein

5) $$\varepsilon' c' = \varepsilon c, \quad \text{also} \quad \frac{c'_A}{c'_K} = \frac{c_A}{c_K},$$

woraus folgt, dass man schreiben kann

$6_1)$ $$P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\log\frac{c_A}{\gamma_A} - \log\frac{c_K}{\gamma_K} - \left(z - \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} z'\right)\log\frac{c_A}{c_K}\right] + \varphi_K$$

und anders

$6_2)$ $$P_K = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(1 - z + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} z'\right)\log\frac{c_A}{c_K}$$

$$= P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} z'\left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\right)\log\frac{c_A}{c_K},$$

oder mit den Beweglichkeitszahlen

$6_3)$ $P_K = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{l'}{l + l'}\left(1 + \frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\right)\log\frac{c_A}{c_K}$, für ein Kationelement.

Genau so findet man

7) $P_A = P_A^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\frac{l}{l + l'}\left(1 + \frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\right)\log\frac{c'_A}{c'_K}$, für ein Anionelement.

Bei Gleichwerthigkeit zwischen Anion und Kation wird

8) $$P_K = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} 2 z' \log\frac{c_A}{c_K} = P_K^{(0)} + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{2 l'}{l + l'}\log\frac{c_A}{c_K},$$

9) $$P_A = P_A^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e} 2 z \log\frac{c'_A}{c'_K} = P_A^{(0)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\frac{2 l}{l + l'}\log\frac{c'_A}{c'_K}.$$

Da bei eigentlichen Concentrationselementen die Kräfte verschwinden müssen, wenn die entscheidenden Ionenconcentrationen zu beiden Seiten gleich sind, wird man für diese $P_K^{(0)} = P_A^{(0)} = 0$ setzen, und hat dann einfacher

10) $$P_K = +\frac{R\vartheta}{\varepsilon e}\varepsilon'\left(1+\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\right)log\frac{c_A}{c_K},$$

11) $$P_A = -\frac{R\vartheta}{\varepsilon' e}\varepsilon\left(1+\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}\right)log\frac{c'_A}{c'_K}.$$

Noch beachte man, dass hier die Grösse

12) $$P_F = -\frac{R\vartheta}{\varepsilon e}\left(\varepsilon-\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\varepsilon'\right)log\frac{c_A}{c_K}$$

bedeutet die Potentialdifferenz der beiden Theile der Lösung gegen einander, das Ueberführungspotential. Für $\varepsilon'=\varepsilon$ wird dieses Potential

13) $$P_F = -\frac{R\vartheta}{\varepsilon e}(\varepsilon-\varepsilon')log\frac{c_A}{c_K} = -\frac{R\vartheta}{\varepsilon e}\frac{l-l'}{l+l'}log\frac{c_A}{c_K}.$$

Wenn die beiden Elektrolyte nicht gleicher Art sind, bleibt es zunächst bei der Gleichung unter 1). Wir nehmen an, dass die Elektrolyte das Anion gemeinschaftlich haben, dann wird

$$\varepsilon'_A = \varepsilon'_K$$

und

14) $$P = \frac{R\vartheta}{e}\left[\frac{1}{\varepsilon_A}log\frac{c_A}{\gamma_A}-\frac{1}{\varepsilon_K}log\frac{c_K}{\gamma_K}-\frac{1}{\varepsilon_A}\varepsilon_A log c_A+\frac{1}{\varepsilon_K}\varepsilon_K log c_K\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\varepsilon'}(\varepsilon'_A log c'_A-\varepsilon'_K log c'_K)\right]+\varphi_K.$$

Wandern die Ionen jeder Art in den beiden Lösungen gleich schnell und sind diese Lösungen auch gleich dissociirt, so hat man wie im früheren Fall

15) $$P_K = P_K^{(0)}+\frac{R\vartheta}{\varepsilon e}\varepsilon'\left(1+\frac{\varepsilon}{\varepsilon'}\right)log\frac{c_A}{c_K},$$

aber hier darf $P_K^{(0)}$ selbstverständlich nicht gleich 0 angesetzt werden. Diese Gleichung findet sehr angenäherte Anwendung auf das Daniell'sche Element. Für $c_A = c_K$ wird die Concentration der beiden Lösungen gleich sein. Man hat dann $P_K = P_K^{(0)}$, also von dem absoluten Betrag der Concentration unabhängig. Das hat die Erfahrung an dem Daniell'schen Element in der That bestätigt.

Die vorstehenden Schlußgleichungen rühren von Herrn Nernst[1]) her, nur dass an Stelle der Concentrationen andere Grössen stehen, die wir noch kennen lernen werden. Dass sie mit den Näherungsgleichungen nach der allgemeinen Helmholtz'schen Theorie übereinkommen, hat der genannte Forscher selbst nachgewiesen.

[1]) Die klassische Arbeit steht Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 129 (1889).

Der Strom fliesst der Erfahrung nach in den Elementen erster Art von der weniger concentrirten Lösung zu der concentrirteren, in denen zweiter Art umgekehrt von der concentrirteren Lösung zur weniger concentrirten. Nehmen wir P innerhalb der Elemente in der Stromrichtung daselbst, so wird also P positiv sein für $c_K < c_A$ im ersten Fall und $c_K > c_A$ im zweiten.

Dass man es nur mit Näherungsformeln zu thun hat, darf nicht übersehen werden. In weiterer Näherung nehmen wir noch die Ionenconcentrationen in gleicher Weise proportional an den ursprünglichen Concentrationen der Elektrolyte vor aller Dissociation, die wir mit (c_A), (c_K) bezeichnen. Wir haben dann für eigentliche Concentrationselemente

16) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} \frac{2\,l'}{l + l'} log \frac{(c_A)}{(c_K)}:$$ Kationelemente,

17) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_A e} \frac{2\,l}{l + l'} log \frac{(c_K)}{(c_A)}:$$ Anionelemente.

In vielen Fällen (namentlich wenn weder H'- noch HO'-Ionen betheiligt sind) darf man

$$\frac{2\,l'}{l + l'} = 1$$

setzen. Die erste Gleichung ist dann einfacher

18) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_K e} log \frac{(c_A)}{(c_K)}.$$

Als Beispiel wählen wir ein von Herrn Ogg[1]) untersuchtes Element mit Elektroden aus Quecksilber und mit Mercuronitrat $HgNO_3$ als Elektrolyt. Die Elemente waren nach dem Schema aufgebaut

$$Hg \mid x\,n.HgNO_3\,aq \quad \frac{1}{10}\,n.HNO_3 \quad \frac{x}{10}\,n.HgNO_3\,aq \mid Hg.$$

Die Salze waren in $^1/_{10}$ normaliger Salpetersäure gelöst (um Hydrolyse zu vermeiden). Die gleiche Lösung bildete die Verbindungsflüssigkeit zwischen den beiden verschieden concentrirten Lösungen, deren eine x-normalig, deren andere $\frac{x}{10}$ normalig war. Die Kräfte zwischen den drei Lösungen wurden vernachlässigt.

Nimmt man für Mercuroionen als Werthigkeit 1 an, so wäre hiernach bei Benutzung Briggischer Logarithmen nach Formel 18)

$$P = 0{,}0002\,\vartheta \text{ Volt.}$$

Die Temperatur betrug 18° C., womit man unabhängig von der absoluten Concentration der Elektrolyte haben sollte

$$P = 0{,}0582 \text{ Volt.}$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 285 (1898).

Die Versuche ergaben

x:	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{200}$	$\frac{1}{2000}$
P:	0,0532	0,0548	0,0580	0,0608

Die Zahlen steigen zwar mit wachsender Verdünnung, aber sie sind doch wenig von einander und von dem theoretischen Näherungsbetrage verschieden.

Herr Nernst[1]) berechnet für diesen Fall auch den Factor $\frac{2l'}{l+l'} = 2\varepsilon'$. Nach den Bestimmungen von Hittorf sowie nach seinen eigenen und Herrn Löbs Ermittelungen bei Concentrationen zwischen $10^3\eta = 0{,}1$ und 0,01 ist ε' für Mercuronitrat etwa 0,527, wenn die Temperatur 18° C. beträgt. Demnach wäre $2\varepsilon' = \frac{2l'}{l+l'} = 1{,}054$, was in der That von 1 wenig verschieden ist und die theoretischen Beträge der Kraft auf 0,0613 erhöbe, ein Werth, dem die ermittelten Zahlen mit wachsender Verdünnung der Lösungen anscheinend zustreben.

Ein Concentrationselement mit einem flüchtigen Elektrolyt hat Herr Dolezalek[2]) behandelt, indem er zugleich auf Grund der Helmholtz'schen Behandlungsweise die Theorie dieses Elementes entwickelte. Das Elektrolyt ist Chlorwasserstoff in Wasser gelöst, die Elektroden bestanden aus Platinstreifen, deren einer mit Wasserstoff, deren anderer mit Chlor beladen war.

Herr Dolezalek geht von der von ihm nach den Helmholtz'schen Betrachtungen abgeleiteten Formel unter 140_2) auf S. 892 aus. Er bemerkt, dass die Schwierigkeit ihrer Anwendung in der Auswerthung des Integrals besteht, das sie noch enthält, weil dazu die Kenntniss der Dampfspannungscurve des Wassers über der Lösung gehöre[3]). Nehmen wir jedoch Elemente, in welchen die Verhältnisse so liegen, als wenn nicht das Elektrolyt, sondern das Wasser im Sinne von Helmholtz (S. 863) übergeführt würde, so fällt das Integral fort. Die Destillation bezieht sich dann auf den gelösten Stoff, der, wie er ist, destillirt und niedergeschlagen wird, und die p in jener Formel sind die Partialdrucke dieses Stoffes über der Lösung. Man bildet also eine Concentrationskette, indem man zwei verschieden concentrirte Lösungen dieses Stoffes (in unserem Falle Chlorwasserstoff) durch eine indifferente Heberflüssigkeit oder in sonst indifferenter Weise koppelt. Es ist dann

$$19) \qquad \Delta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} log \frac{p_2}{p_1},$$

wenn p_2 den Partialdruck des Elektrolyts über der concentrirteren, p_1 den über der weniger concentrirten Lösung bezeichnet.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 156 (1889). — [2]) Ibid. 26, 321 (1898). — [3]) Ein ähnliches, sehr instructives Beispiel behandelt Herr Preuner, ibid. 42, 50 (1903).

Das Element, dessen Herr Dolezalek sich bediente, war nach dem Schema

$$\text{Pt (mit } H_2 \text{ beladen)} \left| \begin{matrix} \text{HCl aq} \\ c'_{12} \end{matrix} \right| \left| \begin{matrix} \text{HCl aq.} \\ c''_{12} \end{matrix} \right| \text{Pt (mit } Cl_2 \text{ beladen).}$$

Er bestimmte die Partialdrucke und die elektromotorischen Kräfte. Der Genannte corrigirt die obige Formel unter 19) noch deshalb, weil die Elektrodengase nicht unter gleichem Drucke standen. Ist der äussere Druck B, so betragen die Drucke an den Elektroden $B - p_1$ bezw. $B - p_2$. Da die Formeln so gerechnet sind, als wenn ein Kation abgeschieden und das Elektrolyt übergeführt wäre, so ist für die isothermische Arbeit bei dem Uebergange des Kations vom Drucke $B - p_1$ zu dem $B - p_2$ noch die Grösse $log \frac{B - p_1}{B - p_2}$ zum $log \frac{p_2}{p_1}$ hinzuzufügen. Man bekommt so

$$19') \qquad \Delta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log \frac{p_2}{p_1} + log \frac{B - p_1}{B - p_2}\right).$$

Bei allen Koppelungen ist eine Lösung als Hauptlösung benutzt, sie enthielt 11,62 Molekeln HCl im Liter Lösung, der Partialdruck betrug 189 mm Hg von 30° C. Das wäre also der Druck p_1. Für diese Lösung ist als elektromotorische Kraft gegen die bezeichneten Elektroden 0,999 angesetzt, und diese Zahl dann zu allen berechneten ΔP hinzugefügt, wodurch man die P erhielt. Die Grösse B betrug gegen 752 mm.

So bekam Herr Dolezalek — es sind hier nur die Zahlen aufgenommen, für welche elektromotorische Kräfte beobachtet und berechnet sind:

$10^3 N_{HCl}$	p_2 mm Hg (30°)	(0,999 + ΔP) Volt	
		gemessen	berechnet
4,98	0,24	1,190	1,180
5,00	0,245	1,189	1,180
5,50	0,37	1,185	1,170
6,00	0,52	1,160	1,160
6,43	0,69	1,147	1,153
6,50	0,71	1,145	1,153
11,00	0,112	1,008	1,015
11,20	0,134	1,005	1,010
11,50	0,170	1,001	1,003
11,62*	0,189*	0,999*	0,999*
12,00	0,277	0,989	0,985
12,14	0,313	0,981	0,979
12,25	0,337	0,974	0,976

Die mit dem Asterisk versehenen Zahlen beziehen sich auf das Ausgangselektrolyt. Die elektromotorischen Kräfte betreffen also allgemein Element

$$Pt\ (\text{mit } H_2 \text{ beladen}) \mid HCl\ aq. \mid Pt\ (\text{mit } Cl_2 \text{ beladen}).$$

Wiederum zeigt sich, wie sehr die Theorie durch die Erfahrung gerechtfertigt wird.

Bei Kationelektroden soll die elektromotorische Kraft unabhängig sein vom Anion. Hierfür liegt eine grosse Zahl von Bestätigungen vor. Es genügt, eine Zahlenreihe anzuführen, die Herr Bernhard Neumann[1]) aus seinen Versuchen an Thalliumsalzen verschiedener Säuren abgeleitet hat. Die Potentiale wurden gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode bei umgebender Temperatur bestimmt.

Säure des Thalliumsalzes	Elektrodenpotential (Volt)		
	$10^3\,\eta = 0{,}1$	$10^3\,\eta = 0{,}02$	$10^3\,\eta = 0{,}01$
Hydroxyd	0,670	0,704	0,715
Salzsäure	—	0,711	0,716
Fluorwasserstoffsäure	0,674	0,705	0,715
Kohlensäure	0,681	0,705	0,715
Schwefelsäure	0,675	0,705	0,716
Salpetersäure	0,671	0,706	0,716
Mucinsäure	0,675	0,705	0,715
Essigsäure	0,677	0,706	0,715
Propionsäure	—	0,705	0,716
Buttersäure	—	0,705	0,715
Monochloressigsäure	0,675	0,705	0,715
Oxalsäure	—	—	0,715
Malonsäure	0,678	0,705	0,715
Bernsteinsäure	0,676	0,704	0,715
Weinsäure	0,677	0,705	0,715
Citronensäure	0,682	0,706	0,716
Fumarsäure	0,676	0,704	0,715
Maleïnsäure	0,681	0,706	0,716
Itaconsäure	0,679	0,705	0,716
Citraconsäure	0,680	0,705	0,716
Benzoësäure	0,680	0,705	0,716
Salicylsäure	0,682	0,706	0,716
Phtalsäure	0,684	0,706	0,715

Die Unterschiede zwischen den Zahlen in jeder Spalte sind ganz geringfügig[2]).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 193 (1894). — [2]) Ueber Elektrodenpotentiale sind die umfangreichen Bestimmungen des Herrn A. Wilsmore zu vergleichen. Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 291 (1900); dazu Ostwald, ibid. **35**, 333 (1900).

Von Interesse ist, dass die gleiche Formel 17) auch gilt für Elemente, in denen die Elektrolyte nicht in Lösung sich befinden, sondern geschmolzen sind. Ich erwähne nur eine Versuchsreihe von Clarence Gordon[1]). Das Elektrolyt war einwerthiges Silbernitrat, welches mit einem Gemenge aus gleichen Theilen KNO_3 und $NaNO_3$ zusammen geschmolzen wurde. Die Concentration des $AgNO_3$ richtete sich nach dem Quantum dieses Salzes, das mit den beiden anderen Salzen vereinigt wurde. $AgNO_3$ war also in dem geschmolzenen Gemisch von KNO_3 und $NaNO_3$ gelöst. Als Elektroden dienten Silberdrähte. Die Verbindungsflüssigkeit zwischen den beiden Lösungen von $AgNO_3$ bildete ein geschmolzenes Gemisch wiederum von KNO_3 und $NaNO_3$ mit nur sehr wenigem $AgNO_3$ versetzt. Die Potentialdifferenzen an den Verbindungsstellen dieser Flüssigkeit mit den beiden Lösungen wurden vernachlässigt, diejenigen der Lösungsflüssigkeit $KNO_3 + NaNO_3$ an den beiden Seiten gegen die Elektroden als praktisch gleich angesehen. Es bleiben also bloss die Potentialdifferenzen des verschieden concentrirten $AgNO_3$ in den Lösungen gegen die Elektroden. Und da das Material dieser Elektroden das Metall des Salzes ist, besteht in der That die Formel 18). Sie durfte mit hinreichender Annäherung benutzt werden. So ergab sich in Volt:

$10^3\,\eta_K$	$10^3\,\eta_A$	Temperatur ° C.	P beobachtet	P berechnet
0,01	0,11	232	0,100	0,101
		298	0,110	0,114
0,11	1,16	232	0,100	0,102
		298	0,112	0,115
1,16	7,68	236	0,071	0,082
		298	0,080	0,093
7,68	22,5	236	0,039	0,045
		298	0,045	0,051

Die berechneten Zahlen sind sämmtlich grösser als die beobachteten (wie auch im voraufgegangenen Beispiel). Das kann daran liegen, dass die gemachten Vernachlässigungen nicht ganz zulässig sind. Es betragen die Differenzen

bei 234°: + 0,001, + 0,002, + 0,011, + 0,006, im Mittel + 0,005
„ 298°: + 0,004, + 0,003, + 0,013, + 0,006, „ „ + 0,006$_5$

im Durchschnitt + 0,006, welche Grösse also als eine constante Potentialdifferenz noch in Rechnung zu ziehen sein würde. Aber diese Zahl ist

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 302 (1899).

nicht erheblich, und im Ganzen darf die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung auch hier als ausreichend bezeichnet werden.

Andere Messungen bezogen sich auf Elemente vom Typus

$$Zn \mid Zn Cl_2 \mid Ag Cl \text{ in } Zn Cl_2 \mid Ag$$
$$Zn \mid Zn Br_2 \mid Ag Br \text{ in } Zn Cl_2 \mid Ag.$$

Auch hier sollen die beobachteten Zahlen mit den berechneten angenähert übereingestimmt haben.

Wir nehmen nun ein Anionelement, ein Element zweiter Art, nach dem S. 912 angeführten Schema.

Hier seien zuerst die Ergebnisse mitgetheilt, zu denen Herr Nernst[1]) selbst gelangt ist. Zur Anwendung kam die Formel unter 17) auf S. 916. Für die Beweglichkeiten wurden folgende Relativzahlen benutzt, die für 18° C. gelten,

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	
l'	52	50	32	24	42	272	
	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	HO
l'	54	55	55	48	43	26	143

Wir nehmen die zuletzt von Herrn Kohlrausch als endgültig mitgetheilten Zahlen, welche für unendliche Verdünnung[1]) und abermals 18° C. gelten sollen (S. 630).

	K	NH_4	Na	Li	Ag	H	
l'	64,67	64,4	43,55	33,44	54,02	318	
	Cl	Br	J	NO_3	ClO_3	$C_2H_3O_2$	HO
l'	65,44	67,63	66,40	61,78	55,03	35,0	174

Damit bekommen wir folgende Zusammenstellung:

Elektrolyt	(c_1)	(c_2)	P (Volt) beobachtet	P (Volt) berechnet
HCl	0,105	0,0180	0,0710	0,0740
HCl	0,1	0,01	0,0926	0,0966
HBr	0,126	0,0132	0,0932	0,0941
KCl	0,125	0,0125	0,0532	0,0579
NaCl	0,125	0,0125	0,0402	0,0465
LiCl	0,1	0,01	0,0354	0,0394
NH_4Cl	0,1	0,01	0,0546	0,0578
NaBr	0,125	0,0125	0,0417	0,0456
$NaC_2H_3O_2$	0,125	0,0125	0,0660	0,0646 !
NaHO	0,235	0,030	0,0178	0,0209
NH_4HO	0,305	0,032	0,0240	0,0308
KHO	0,1	0,01	0,0348	0,0302 !

[1]) Herrn Nernst's Zahlen stimmen auch für Verdünnungen zwischen 10 und 100 zum Theil nicht mit den von Herrn Kohlrausch gegebenen (S. 629) überein.

Die hier berechneten Zahlen stimmen mit den beobachteten weniger gut, als die von Herrn Nernst selbst mit den von ihm benutzten Werthen für die Beweglichkeiten ermittelten. Gleichwohl kann die Formel als gerechtfertigt angesehen werden, denn man darf nicht ausser acht lassen, dass vollständige Dissociation vorausgesetzt ist, die kaum zu erwarten steht und, consequent, unendliche Verdünnung. In den meisten Fällen sind die berechneten Zahlen höher als die beobachteten. nur in zwei durch Ausrufungszeichen gekennzeichneten Fällen trifft das Umgekehrte zu. Leicht sieht man, dass der der Ueberführung Rechnung tragende Factor in allen Lösungen mit H und HO besonders stark hervortreten muss. So beträgt er für HCl fast $1^2/_3$ statt 1, die berechnete elektromotorische Kraft würde bei seiner Fortlassung viel zu gering ausfallen.

Herr Dempfwolff[1]) hat Anionelemente mit Methylalkohol als Lösungsmittel der Elektrolyte untersucht. Die Elektrolyte waren Chloride und Bromide von Kalium und Lithium, die Temperatur betrug 18° C. Die Beweglichkeiten in dem neuen Lösungsmittel hat der Genannte selbst bestimmt. Er fand für hinlängliche Verdünnung:

$$l'_K = 54, \quad l'_{Li} = 37,$$
$$l'_{Cl} = 40, \quad l'_{Br} = 41.$$

Die benutzte Formel lautete

$$P = -\frac{\overline{R}\vartheta}{e}\frac{2l'}{l'+l'}\log\frac{c'_1}{c'_2}.$$

c'_1, c'_2 sind die Ionenconcentrationen. Nennt man α_1, α_2 die Dissociationsgrade in den beiden Lösungen des gleichen Elektrolyts, (c_1), (c_2) die Concentrationen des Elektrolyts in diesen Lösungen vor aller Dissociation, so hat man

$$c'_1 = \alpha_1 (c_1), \quad c'_2 = \alpha_2 (c_2).$$

α_1 und α_2 nahm Herr Dempfwolff nach dem Arrhenius'schen Gesetze an, indem er zu diesem Behufe auch die Leitfähigkeiten der Elektrolytlösungen unmittelbar bestimmte (S. 634). Hiernach findet er:

Elektrolyt	Concentration		Elektromot. Kraft (Volt × 10^4)	
	$10^4 \times c_1$	$10^4 \times c_2$	beobachtet	berechnet
KCl	385	169	171	182
KBr	909	333	215	202
„	526	333	94	95
LiCl	6250	487	328	302
„	1786	487	176	161
„	893	487	70	68
LiBr	7246	455	318	307
„	2336	455	203	203
„	833	455	87	78

[1]) Physik. Zeitschr. 5, 637 (1904).

Die Nernst'sche Formel giebt die Beobachtungen mit sehr grosser Genauigkeit wieder.

Für Elemente, die nach dem Typus des Daniell'schen Elementes gebaut sind, hatte sich eine Gleichung ergeben von der Form:

20) $$P_K = A + B \log \frac{(c_A)}{(c_K)},$$

indem an Stelle der Ionenconcentrationen die Concentrationen der Elektrolyte gesetzt sind. Die Gleichung ist, wenn von der Verschiedenheit des Ueberführungspotentials nach dem Elektrolyt abgesehen werden kann, unabhängig von dem Anion des Elektrolyts. Dementsprechend fand Jahn [1]) für gleiche Concentrationen

$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuSO_4}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{Zn} = 1{,}096 \text{ Volt},$$
$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{Cu(C_2H_3O_2)_2}\,|\,\mathrm{Zn(C_2H_3O_2)_2}\,|\,\mathrm{Zn} = 1{,}104 \text{ „}$$

und Herr Braun

$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuSO_4}\,|\,\mathrm{ZnSO_4}\,|\,\mathrm{Zn} = 1{,}088 \text{ Volt},$$
$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuCl_2}\,|\,\mathrm{ZnCl_2}\,|\,\mathrm{Zn} = 1{,}063 \text{ „}$$
$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{Cu(C_2H_3O_2)_2}\,|\,\mathrm{Zn(C_2H_3O_2)_2}\,|\,\mathrm{Zn} = 1{,}069 \text{ „}$$

$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuSO_4}\,|\,\mathrm{CdSO_4}\,|\,\mathrm{Cd} = 0{,}754 \text{ Volt},$$
$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{Cu(NO_3)_2}\,|\,\mathrm{Cd(NO_3)_2}\,|\,\mathrm{Cd} = 0{,}723 \text{ „}$$
$$\mathrm{Cu}\,|\,\mathrm{CuCl_2}\,|\,\mathrm{CdCl_2}\,|\,\mathrm{Cd} = 0{,}765 \text{ „}$$

Jahn [2]) teilt noch folgende Ergebnisse mit nach den Herren Wright und F. Streintz:

$\frac{c_A}{c_K}$	P		
	beobachtet	berechnet	Differenz
1	1,1136	1,1139	— 0,0003
2	1,1061	1,1086	— 0,0025
8	1,0982	1,0979	+ 0,0003
32	1,0917	1,0873	+ 0,0044
$^1/_2$	1,1193	1,1192	+ 0,0001
$^1/_8$	1,1260	1,1299	— 0,0039
$^1/_{32}$	1,1425	1,1405	+ 0,0020

Für die Berechnung ist in der obigen Formel $A = 1{,}1139$, $B = -0{,}0177$ gesetzt, letzteres, indem mit Briggischen Logarithmen gerechnet wurde. Der theoretische Werth von B wäre bei 18° C. 0,0207.

Als weiteres Beispiel nehmen wir ein Anionelement mit zwei verschiedenen Elektrolyten, gleichen Kationen, aber verschiedenen Anionen und mit Depolarisatoren. Letztere sollen mit dem gleichseitigen Elektrolyt das gleiche Anion besitzen. Ein solches Element ist z. B.

---

[1]) Wied. Ann. **28**, 498 (1886). — [2]) Ibid. **5**, 182 (1878).

Tl (amalg.)	TlCl	KCl aq.	KSCN aq.	TlSCN	Tl (amalg.)
Elektrode	Depolarisator	Elektrolyt	Elektrolyt	Depolarisator	Elektrode

Der Austausch bezieht sich lediglich auf die Anionen; Rhodanionen wandern von rechts nach links und setzen sich dort an Stelle von Chlorionen. Diese können mit freigewordenen Kationen wieder Chlorsalze bilden. Vernachlässigt man die elektromotorischen Kräfte zwischen den Elektrolyten und zwischen diesen und den Depolarisatoren, oder zieht man diese Kräfte corrigirend in anderer Weise in Berechnung, so kommen nur die Kräfte zwischen den depolarisirten Elektroden und den Elektrolyten in Frage, und da die Metalle der Depolarisatoren denen der Elektroden gleich sind, ist allein die Concentration der Chlor- und Rhodanionen entscheidend. Diese tauschen rechts und links ihre Plätze. Da letzteres auch für die Elektrolyte gilt, so folgt, dass allmählich ein Gleichgewichtszustand sich von selbst einstellen muss, und dass, wenn ein solcher nicht erhalten bleibt, beim weiteren Fortschreiten der Reactionen eine Umkehrung des Elementes erfolgen wird. Im Umkehrungspunkt ist die elektromotorische Kraft Null.

Wir haben aber unter Fortlassung des Ueberführungsfactors, weil hier $\varepsilon = 1$ ist,

$$21) \quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\,\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} - log\,\frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}}\right) = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\,\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} - log\,K\right).$$

Die Concentrationen der Depolarisatoren kommen nicht in Frage, da diese fest sind und sich nur ergänzen oder lösen, ohne ihre Zusammensetzung zu ändern.

Wären die Depolarisatoren in Lösung und könnten Concentrationsänderungen erfahren, so müsste die Gleichung vollständig lauten

$$21_1) \quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\,\frac{c_{SCN}\,c_{Tl}}{c_{TlSCN}}\cdot\frac{c_{TlCl}}{c_{Tl}\,c_{Cl}} - log\,\frac{c'_{SCN}\,c'_{Tl}}{c'_{TlSCN}}\cdot\frac{c'_{TlCl}}{c'_{Tl}\,c'_{Cl}}\right),$$

d. h.

$$21_2) \quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[log\,\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}} - log\,\frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}} + \left(log\,\frac{c_{TlCl}}{c_{TlSCN}} - log\,\frac{c'_{TlCl}}{c'_{TlSCN}}\right)\right].$$

Die beiden auf die Depolarisatoren sich beziehenden Glieder heben aber eben auf, wenn diese Depolarisatoren fest sind, keine Concentrationsänderungen erfahren, sondern nur Massenänderungen.

Wollten wir auch noch die Verhältnisse der Elektrolyte berücksichtigen, so wäre allgemein zu setzen

$$22) \quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left\{log\left(\frac{c_{SCN}}{c_{Cl}}\cdot\frac{c_{TlCl}}{c_{TlSCN}}\cdot\frac{c_{KCl}}{c_{KSCN}}\right) - log\left(\frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}}\cdot\frac{c'_{TlCl}}{c'_{TlSCN}}\cdot\frac{c'_{KCl}}{c'_{KSCN}}\right)\right\}.$$

Dieses zur Klarstellung.

Herr Knüpfer[1]) hat diese Formeln einer Prüfung unterzogen. Ueber die Art, wie die einzelnen Grössen bestimmt wurden, ist auf die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **26**, 255 (1898).

Abhandlung zu verweisen. Die Schlussergebnisse für zwei nach dem mitgetheilten Schema gekoppelte Elemente sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur ° C.	Element I $10^3 P$		Element II $10^3 P$	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet
39,9	+ 1,0	+ 0,6	— 14,1	— 15,3
20,0	+ 10,5	+ 9,8	— 4,8	— 5,2
0,8	+ 17,5	+ 17,1	+ 3,7	+ 2,7

Herr Knüpfer hat seine Untersuchungen benutzt, um auch noch die Helmholtz'sche Gleichung unter 130), S. 889, zu prüfen. Nach jener Gleichung ist für Stromeinheit

$$\alpha P - \overline{Q} = \alpha \vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta}.$$

Die Wärmetönung $\overline{Q}$ bestimmt er aus J. Thomsen's und eigenen Versuchen zu + 31 800 Grammcalorien für Grammäquivalent, und in Watts ausgedrückt zu $31{,}8 \times 0{,}0000434 = 0{,}138$. Man bekommt dann nach der obigen Zusammenstellung:

Temperatur ° C.	$\frac{10^3 (P - 138)}{\vartheta}$	
	Element I	Element II
39,9	— 0,437	— 0,486
20,0	— 0,435	— 0,487
0,8	— 0,439	— 0,490

also im Durchschnitt — 0,44 und — 0,49. Andererseits hat man nach derselben Zusammenstellung:

$\frac{\partial P}{\partial \vartheta}$	Element I	Element II
	$\frac{P_{39,9} - P_{20}}{19,9} = -0{,}47$	$\frac{P_{39,9} - P_{20}}{19,9} = -0{,}47$
	$\frac{P_{20} - P_{0,8}}{19,2} = -0{,}37$	$\frac{P_{20} - P_{0,8}}{19,2} = -0{,}45$
	Mittel $= -0{,}42$	Mittel $= -0{,}46$

was mit den berechneten Werthen gut übereinkommt.

Weiter prüfte der Genannte auch die Planck-van't Hoff'sche Wärmetönungsgleichung. Sie lautet für unseren Fall:

23) $$\frac{\partial \log K}{\partial \vartheta} = \frac{\overline{Q}}{\overline{R}\vartheta^2}.$$

Sieht man $\overline{Q}$ als constant an und integrirt, so folgt

24) $$log\, K_2 - log\, K_1 = -\frac{\overline{Q}}{\overline{R}}\left(\frac{1}{\vartheta_2} - \frac{1}{\vartheta_1}\right).$$

Da $\overline{Q}$ und $\overline{R}$ bekannt sind, bekommt man $\frac{K_2}{K_1}$, nämlich für die obigen Temperaturen:

$$\frac{K_{20}}{K_{39,9}} = 1{,}42, \quad \frac{K_{0,8}}{K_{39,9}} = 2{,}08.$$

Nun ist aber auch

25) $$K = log\, \frac{c'_{SCN}}{c'_{Cl}},$$

also kann man nach Gleichung 21) diese Grösse aus der elektromotorischen Kraft und den zugehörigen Concentrationen ermitteln (Berechnungsweisen, auf die wir noch zurückkommen). Man erhält dann

$$\frac{K_{20}}{K_{39,9}} = 1{,}45, \quad \frac{K_{0,8}}{K_{39,9}} = 2{,}06.$$

Unmittelbare chemische Bestimmung von c'_{SCN} und c'_{Cl} liess nun aus 25) gleichfalls K ermitteln. So fand sich

$$\frac{K_{20}}{K_{39,9}} = 1{,}46, \quad \frac{K_{0,8}}{K_{39,9}} = 2{,}05.$$

Es ist höchst bemerkenswerth, wie alle Zahlen zusammen stimmen, die Helmholtz'sche Theorie also mit der Dissociationstheorie, und beide mit den Thatsachen hier in Einklang sind.

Weiter betrachten wir eine von Herrn Ogg[1]) studierte Combination mit ebenfalls verschiedenen Elektrolyten. Die Elektroden sind von einander verschieden, das umspülende Elektrolyt enthält aber das Metall der betreffenden Elektrode in seinem Salz. Ausserdem besitzen die Elektrolyte das gleiche Anion. Die Elemente entsprechen alsdann dem Daniell'schen Element. Herr Ogg benutzte Silber und Quecksilber als Elektroden, die Elektrolyte waren also Silbernitrat und Mercuronitrat, beide gelöst in 0,1-norm. Salpetersäure, welche auch als Verbindungsflüssigkeit der beiden Elektrolyte diente. Das Concentrationsverhältniss der beiden Elektrolyte verhielt sich wie 2 zu 1 und wie 10 zu 1. Also war schematisch im ersten Falle:

$$Ag \;\Big|\; \begin{matrix} x\, AgNO_3 \\ \text{gelöst in} \\ 0{,}1\text{ n. } HNO_3 \end{matrix} \;\Big|\; 0{,}1\text{ n. } HNO_3 \;\Big|\; \begin{matrix} \frac{x}{2}\, \frac{Hg_2(NO_3)_2}{2} \\ \text{gelöst in} \\ 0{,}1\text{ n. } HNO_3 \end{matrix} \;\Big|\; Hg.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 285 (1898).

Indem wieder die Kräfte zwischen den Lösungen vernachlässigt werden und mit c'' die Concentration der Silberionen, mit c' die der Mercuroionen an den betreffenden Elektroden bezeichnet werden, hat man:

$$26_1) \qquad P = + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_1 e} \log c'' - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_2 e} \log c' + P_2 - P_1$$

oder

$$26_2) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_1 e} \log \frac{c''}{c_0''} - \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_2 e} \log \frac{c'}{c_0'}.$$

c_0'', c_0' bedeuten diejenigen betreffenden Ionenconcentrationen, bei denen die Elektrodenpotentiale Null werden. Da $\varepsilon_1 = 1$, $\varepsilon_2 = 2$ ist, so haben wir:

$$27) \quad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log \frac{c''}{c_0''} - \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c'}{c_0'} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \left(\log \frac{\sqrt{c_0'}}{c_0''} - \log \frac{\sqrt{c'}}{c''} \right)$$

$$= 0{,}058 \left(\log_{10} \frac{\sqrt{c_0'}}{c_0''} - \log_{10} \frac{\sqrt{c'}}{c''} \right).$$

Für die Differenz zweier Elemente bekommt man, wenn das eine Element mit 1, das andere mit 2 bezeichnet wird,

$$28) \qquad \Delta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log \frac{c_2''}{c_1''} - \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_2'}{c_1'}.$$

In den Versuchen war $\frac{c_2''}{c_1''} = \frac{c_2'}{c_1'} = {}^1/_2$ bezw. ${}^1/_{10}$ und $\vartheta = 291$. Demnach ergab sich:

x		${}^1/_5$	${}^1/_{10}$	${}^1/_{100}$
P	beobachtet	$-0{,}0057$	$+0{,}0027$	$+0{,}0320$
	berechnet	$-0{,}0057$ angen.	$+0{,}0030$	$+0{,}0320$

also abermals gute Uebereinstimmung zwischen Berechnung und Erfahrung [1]).

Herr Nernst hat ähnliche Elemente studirt, also Concentrationselemente mit verschiedenen Elektrolyten, die er entgegenlaufend koppelt. Die Elektrolyte aller Elemente waren nach dem Schema an einander ereiht:

$$0{,}1\,\mathrm{KCl} \,|\, 0{,}01\,\mathrm{KCl} \,|\, 0{,}01\,\mathrm{HCl} \,|\, 0{,}1\,\mathrm{HCl} \,|\, 0{,}1\,\mathrm{KCl}.$$

a

$$0{,}01\,\mathrm{KCl} \,|\, 0{,}01\,\mathrm{HCl} + 0{,}1\,\mathrm{HCl} \,|\, 0{,}1\,\mathrm{KCl} = 0$$

esetzt werden darf, trotz Verschiedenheit der Concentrationen in den iden Combinationen, bleibt nur

$$0{,}1\,\mathrm{KCl} \,|\, 0{,}01\,\mathrm{KCl} + 0{,}01\,\mathrm{HCl} \,|\, 0{,}1\,\mathrm{HCl},$$

[1]) Weitere entsprechende Untersuchungen kommen später noch zur Sprache.

was eben zwei gegen einander geschaltete Concentrationselemente ergiebt. Das Concentrationsverhältnis ist in beiden Elementen das gleiche. Wir haben also für diese Anioncombination, wenn c_1 die geringere, c_2 die höhere Ionenconcentration in jeder der beiden Combinationen bezeichnet, weil es sich um gleiche und einwerthige Anionen handelt,

$$29) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} + l_2'}\right) log \frac{c_2'}{c_1'}.$$

Darf man vollständige Dissociation, oder wenigstens in beiden Lösungen gleiche, voraussetzen, so wird die Gleichung

$$30) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} + l_2'}\right) log \frac{(c_2)_\bullet}{(c_1)},$$

wo c_2, c_1 sich auf die Elektrolyte selbst beziehen vor aller Dissociation. Mit den S. 630 gegebenen Beweglichkeiten nach Kohlrausch erhält man:

Elektrolyte	$\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} + l_2'}$	P	$\frac{P}{\frac{l_1^{\cdot} - l_1'}{l_1^{\cdot} + l_1'} - \frac{l_2^{\cdot} - l_2'}{l_2^{\cdot} + l_2'}}$
KCl, NaCl	+ 0,237	+ 0,011	0,0469
KCl, LiCl	+ 0,366	+ 0,018	0,0500
KCl, NH_4Cl	+ 0,019	+ 0,0004	0,0211 !
NH_4Cl, NaCl	+ 0,218	+ 0,0098	0,0450
KCl, HCl	— 0,688	— 0,0357	0,0519
KCl, HNO_3	— 0,719	— 0,0378	0,0526
KCl, $SO_3C_9H_{11}$	— 0,902	— 0,0469	0,0520

Die Zahlen der letzten Spalte sollten einander gleich sein. Sie sind es auch mit hinreichender Annäherung, nur eine Zahl fällt aus der Reihe heraus, sie ist durch ein Ausrufungszeichen gekennzeichnet. Der theoretische Werth der Zahlen beträgt $\frac{\overline{R}\vartheta}{e} log 10 = 0{,}0580$, von dem sie freilich alle in gleicher Richtung abweichen.

Das Gegenstück zu Elementen mit verschiedenen Elektrolyten, aber gleichem Lösungsmittel bilden Elemente mit gleichem Elektrolyt und verschiedenem Lösungsmittel. Solche Elemente nennen wir Vertheilungselemente. Das Elektrolyt vertheilt sich zwischen den beiden Lösungsmitteln und es kann dabei ein Gleichgewicht entstehen oder ein solches auch fehlen. Herr Luther[1]) hat darüber eine Betrachtung angestellt. Der Einfachheit halber wird ein binäres Elektrolyt mit gleichwertigen Ionen genommen.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 19, 528 (1896).

Die beiden Lösungen seien durch I und II gekennzeichnet. Dann haben wir als freie Energien

$$31)\quad \begin{cases} \text{Kation in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{I}}') & \text{Anion in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{I}}') \\ \quad\text{„ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{II}}') & \quad\text{„ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{II}}'). \end{cases}$$

Die $-\vartheta\varphi$ sind die freien Energien für Concentrationen gleich 1, wenn irgend welche elektrische Spannungen nicht herrschen. Treten solche Spannungen P hinzu, so vermehren sich nach dem Helmholtz'schen Satze die freien Energien um $\pm Pe$, das $+$ Zeichen hat auf die Kationen, das $-$ Zeichen auf die Anionen Bezug. Also bekommen wir jetzt als freie Energien

$$32)\quad \begin{cases} \text{Kation in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{I}}') + eP_{\mathrm{I}} \\ \quad\text{„ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{II}}') + eP_{\mathrm{II}} \\ \text{Anion in I: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{I}}') - eP_{\mathrm{I}} \\ \quad\text{„ II: } \vartheta(\overline{R}\log c_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{II}}') - eP_{\mathrm{II}} \end{cases}$$

Wenn für jede der Ionenarten Vertheilungsgleichgewicht herrscht, müssen die freien Energien der betreffenden Ionen gleich sein. Ohne elektrische Spannungen folgt hieraus, indem diese zugehörigen Concentrationen mit $\bar{c}$ bezeichnet werden,

$$33)\quad \log\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'} = \frac{1}{\overline{R}}(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}'),\quad \log\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'} = \frac{1}{\overline{R}}(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}'),$$

Gleichungen, die uns schon bekannt sind (Bd. 3, 1, S. 114).

Bestehen dagegen elektrische Spannungen, so wird nach 32)

$$34)\quad \begin{cases} +e(P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}}) = -\overline{R}\vartheta\log\dfrac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'} + \vartheta(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}'), \\ -e(P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}}) = -\overline{R}\vartheta\log\dfrac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'} + \vartheta(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}'). \end{cases}$$

Daraus folgt

$$35)\quad 2e(P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}}) = \overline{R}\vartheta\left(\log\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'} - \log\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}'}{\bar{c}_{\mathrm{II}}'}\right) + \vartheta(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{I}}' + \psi_{\mathrm{II}}').$$

Im Gleichgewicht aber müssen wir haben $c' = c'$, also ergiebt sich

$$36)\quad P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}} = \frac{\vartheta}{2e}(\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{I}}' + \psi_{\mathrm{II}}') = \frac{\vartheta}{2e}[\psi_{\mathrm{I}}' - \psi_{\mathrm{I}}' - (\psi_{\mathrm{II}}' - \psi_{\mathrm{II}}')].$$

Da die Grösse rechter Hand nur von Druck und Temperatur abngt, ist also die elektromotorische Kraft an der Grenzfläche zweier sungen, zwischen denen ein Vertheilungsgleichgewicht besteht, unhängig von der Concentration der Ionen, nur abhängig von Druck d Temperatur. Dieser Satz rührt also von Herrn Luther her. Der nannte macht noch auf folgende Beziehung aufmerksam. Addirt man beiden Gleichungen 34), so ergiebt sich

$$37_1) \qquad \bar{R}\left(log\,\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}}{\bar{c}_{\mathrm{II}}} + log\,\frac{\bar{c}'_{\mathrm{I}}}{\bar{c}'_{\mathrm{II}}}\right) = (\dot{\psi}_{\mathrm{I}} - \dot{\psi}_{\mathrm{II}} - \dot{\psi}'_{\mathrm{I}} + \dot{\psi}'_{\mathrm{II}})$$

oder

$$37_2) \qquad \frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}}{\bar{c}_{\mathrm{II}}} = \frac{\bar{c}'_{\mathrm{I}}}{\bar{c}'_{\mathrm{II}}} = e^{\frac{\dot{\psi}_{\mathrm{I}} - \dot{\psi}_{\mathrm{II}} + \dot{\psi}'_{\mathrm{I}} - \dot{\psi}'_{\mathrm{II}}}{2\bar{E}}} = e^{\frac{\dot{\psi}_{\mathrm{I}} + \dot{\psi}'_{\mathrm{I}} - (\dot{\psi}_{\mathrm{II}} + \dot{\psi}'_{\mathrm{II}})}{2\bar{E}}}.$$

Das Concentrationsverhältniss der gleichartigen Ionen im Vertheilungsgleichgewicht ist also durch die elektrische Spannung nicht beeinflusst und wiederum nur von Temperatur und Druck abhängig.

Potential und Vertheilungsverhältniss hängen so von der Aenderung ab, die die Grösse $\dot{\psi} - \psi'$, bezw. $\dot{\psi} + \psi'$ bei dem Uebergange von dem einen Lösungsmittel zu dem anderen erfährt.

Herr Luther zeigt, dass man durch gleiche Betrachtungen auch zu den bekannten Formeln für das Potential einer Elektrode gegen eine Lösung gelangen kann, deren Elektrolyt ihren Stoff als Ion enthält. Nennt man die freie Energie der Elektrode, wenn sie zum Potential 0 geladen ist, $-\vartheta\psi_E$, so wächst diese Energie um $+eP_E$, sobald der Elektrode das Potential P_E ertheilt ist. Soll nun Gleichgewicht zwischen der Elektrode und den umgebenden Ionen ihres Stoffes bestehen, wir wollen die Elektrode als Kathode, die Ionen als Kationen ansehen, so muss man haben

$$38) \qquad -\vartheta\psi_E + eP_E = \bar{R}\vartheta\, log\,\dot{c} - \vartheta\dot{\psi} + eP_{\text{Lösung}},$$

also

$$39_1) \quad P_K = (P_{\text{Lösung}} - P_{\text{Elektrode}}) = -\frac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(log\,\dot{c} - (\dot{\psi} - \psi_E)\frac{1}{\bar{R}}\right),$$

und wenn

$$40) \qquad (\dot{\psi} - \psi_E)\frac{1}{\bar{R}} = log\,\dot{\gamma}$$

gesetzt wird:

$$39_2) \qquad P_K = -\frac{\bar{R}\vartheta}{e}\, log\,\frac{\dot{c}}{\dot{\gamma}},$$

die bekannte Gleichung mit $\varepsilon = 1$.

Wir bilden, um weitere Sätze des Herrn Luther zu gewinnen, von beiden Lösungen ein Kationelement, und haben demnach nach 39_1):

$$41) \qquad \begin{cases} P_K^{(\mathrm{I})} = \dfrac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(log\,\bar{c}_{\mathrm{I}} - (\dot{\psi}_{\mathrm{I}} - \dot{\psi}_E^{(\mathrm{I})})\dfrac{1}{\bar{R}}\right), \\ P_K^{(\mathrm{II})} = \dfrac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(log\,\bar{c}_{\mathrm{II}} - (\dot{\psi}_{\mathrm{II}} - \dot{\psi}_E^{(\mathrm{II})})\dfrac{1}{\bar{R}}\right), \end{cases}$$

also

$$42) \qquad P_K^{(\mathrm{I})} - P_K^{(\mathrm{II})} = \frac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(log\,\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}}{\bar{c}_{\mathrm{II}}} - \frac{1}{\bar{R}}(\dot{\psi}_{\mathrm{I}} - \dot{\psi}_{\mathrm{II}}) + \frac{1}{\bar{R}}(\dot{\psi}_E^{(\mathrm{I})} - \dot{\psi}_E^{(\mathrm{II})})\right).$$

Da das Metall der Elektroden das gleiche ist, muss $\psi_E^{(I)} = \psi_E^{(II)}$ sein, somit wird

43) $$P_K^{(I)} - P_K^{(II)} = \frac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(log \frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} - \frac{1}{\bar{R}}(\psi_I - \psi_{II}) \right).$$

In gleicher Weise haben wir für ein Anionelement

44) $$P_A^{(I)} - P_A^{(II)} = \frac{\bar{R}\vartheta}{e}\left(log \frac{\bar{c}'_I}{\bar{c}'_{II}} - \frac{1}{\bar{R}}(\psi'_I - \psi'_{II}) \right).$$

Beachten wir aber die Gleichungen unter 34), so folgt

45) $$P_K^{(I)} - P_K^{(II)} + (P_I - P_{II}) = 0,$$

46) $$P_A^{(I)} - P_A^{(II)} - (P_I - P_{II}) = 0.$$

Diese Gleichungen besagen aber, dass aus Lösungen mit gleichem Elektrolyt, das sich in ihnen im Vertheilungsgleichgewicht befindet, kein Concentrationselement, weder ein Kation-, noch ein Anionelement, zusammensetzen lässt.

Addiren wir die beiden letzten Gleichungen, so folgt

47) $$P_A^{(I)} + P_K^{(I)} = P_A^{(II)} + P_K^{(II)}.$$

Bilden wir also aus zwei im Vertheilungsgleichgewicht befindlichen Lösungen je ein Anion-Kation-Element, so sind die elektromotorischen Kräfte dieser beiden Elemente gleich.

Die Subtraction der Gleichungen unter 45) und 46) ergiebt

48) $$P_I - P_{II} = \tfrac{1}{2}[P_A^{(I)} - P_A^{(II)} - (P_K^{(I)} - P_K^{(II)})].$$

Wir setzen nunmehr für die P ihre Werthe nach 39_2) ein. Aus der Gleichung 47) folgt dann, indem wir noch der grösseren Allgemeinheit wegen Anionen und Kationen als verschiedenwerthig annehmen:

49_1) $$\frac{1}{\varepsilon'} log \frac{\bar{c}'_I}{\gamma'_I} + \frac{1}{\varepsilon} log \frac{\bar{c}_I}{\gamma_I} = \frac{1}{\varepsilon'} log \frac{\bar{c}'_{II}}{\gamma'_{II}} + \frac{1}{\varepsilon} log \frac{\bar{c}_{II}}{\gamma_{II}}$$

oder

49_2) $$\frac{\bar{c}_I^{\frac{1}{\varepsilon}} \bar{c}_I'^{\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_I^{\frac{1}{\varepsilon}} \gamma_I'^{\frac{1}{\varepsilon'}}} = \frac{\bar{c}_{II}^{\frac{1}{\varepsilon}} \bar{c}_{II}'^{\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_{II}^{\frac{1}{\varepsilon}} \gamma_{II}'^{\frac{1}{\varepsilon'}}}.$$

Zugleich ist

50) $$\varepsilon \bar{c}_I = \varepsilon' \bar{c}'_I, \quad \varepsilon \bar{c}_{II} = \varepsilon' \bar{c}'_{II},$$

so dass wir auch schreiben können

49_3) $$\frac{\bar{c}_I^{\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_I^{\frac{1}{\varepsilon}} \gamma_I'^{\frac{1}{\varepsilon'}}} = \frac{\bar{c}_{II}^{\frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_{II}^{\frac{1}{\varepsilon}} \gamma_{II}'^{\frac{1}{\varepsilon'}}}.$$

Gehen alle Aenderungen so langsam vor sich, dass der Zustand jeder der Lösungen sich immer unendlich nahe dem Dissociationsgleichgewicht hält, so dürfen wir annehmen

$$51) \qquad \dot{c}_{\mathrm{I}}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}+\frac{1}{\varepsilon'}} = K_{\mathrm{I}}\bar{c}_{\mathrm{I}}; \quad \dot{c}_{\mathrm{II}}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}+\frac{1}{\varepsilon'}} = K_{\mathrm{II}}\bar{c}_{\mathrm{II}},$$

woselbst die K die Dissociationscoefficienten und die $\bar{c}$ die Concentrationen der Lösungen sind mit Bezug auf den noch undissociirten Theil des Salzes. Also wird dann

$$52_1) \qquad \frac{\gamma_{\mathrm{I}}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{\mathrm{I}}^{\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_{\mathrm{II}}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{\mathrm{II}}^{\frac{1}{\varepsilon'}}} = \frac{K_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{II}}}\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}}{\bar{c}_{\mathrm{II}}}.$$

$\frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}}{\bar{c}_{\mathrm{II}}}$ ist der Vertheilungscoefficient des noch undissociirten Elektrolyts zwischen den beiden Lösungsmitteln, nennen wir ihn L, so wird

$$52_2) \qquad \frac{\gamma_{\mathrm{I}}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{\mathrm{I}}^{\frac{1}{\varepsilon'}}}{\gamma_{\mathrm{II}}^{\frac{1}{\dot{\varepsilon}}}\,\gamma_{\mathrm{II}}^{\frac{1}{\varepsilon'}}} = L\frac{K_{\mathrm{I}}}{K_{\mathrm{II}}} = \bar{K}$$

und $\bar{K}$ hängt nur von Druck und Temperatur ab, nicht von den Concentrationen, noch von den Lösungsmitteln. Also ergiebt sich, dass die elektromotorische Kraft eines Elementes mit gesättigtem Elektrolyt und umkehrbarer Kathode und Anode unabhängig ist vom Lösungsmittel.

Aus der Gleichung 48) erhalten wir für das Vertheilungspotential zwischen den beiden Lösungen

$$53_1) \qquad P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}} = \frac{\bar{R}\vartheta}{2e}\left(\frac{1}{\dot{\varepsilon}}\,log\,\frac{\dot{c}_{\mathrm{I}}}{\dot{c}_{\mathrm{II}}}\frac{\dot{\gamma}_{\mathrm{II}}}{\dot{\gamma}_{\mathrm{I}}} - \frac{1}{\varepsilon'}\,log\,\frac{\bar{c}'_{\mathrm{I}}}{\bar{c}'_{\mathrm{II}}}\frac{\dot{\gamma}'_{\mathrm{II}}}{\gamma_{\mathrm{I}}}\right).$$

Da

$$54) \qquad \frac{\bar{c}_{\mathrm{I}}}{\dot{c}_{\mathrm{II}}} = \frac{\bar{c}'_{\mathrm{I}}}{\dot{c}'_{\mathrm{II}}}$$

sein muß, folgt auch

$$53_2) \quad P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}} = \frac{\bar{R}\vartheta}{2e}\left[\frac{1}{\dot{\varepsilon}}\,log\,\frac{\dot{\gamma}_{\mathrm{II}}}{\dot{\gamma}_{\mathrm{I}}} - \frac{1}{\varepsilon'}\,log\,\frac{\dot{\gamma}'_{\mathrm{II}}}{\dot{\gamma}'_{\mathrm{I}}} + \left(\frac{1}{\dot{\varepsilon}} - \frac{1}{\varepsilon'}\right)log\,\frac{\dot{c}_{\mathrm{I}}}{\dot{c}_{\mathrm{II}}}\right].$$

Für ein Elektrolyt mit gleichwerthigen Ionen wird hiernach

$$55) \quad P_{\mathrm{I}} - P_{\mathrm{II}} = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(log\,\frac{\dot{\gamma}_{\mathrm{II}}}{\dot{\gamma}_{\mathrm{I}}} - log\,\frac{\dot{\gamma}'_{\mathrm{II}}}{\dot{\gamma}'_{\mathrm{I}}}\right) = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(log\,\frac{\dot{\gamma}_{\mathrm{II}}}{\dot{\gamma}'_{\mathrm{II}}} - log\,\frac{\dot{\gamma}_{\mathrm{I}}}{\dot{\gamma}'_{\mathrm{I}}}\right),$$

die elektromotorische Kraft zwischen den beiden Lösungen ist dann unabhängig von den Concentrationen. Sie ist bestimmt durch die Aenderung der Grösse $\frac{\dot{\gamma}}{\gamma'}$ beim Uebergang aus der einen Lösung in die andere.

Herr Luther hat die von ihm abgeleiteten Sätze, so weit möglich, auch experimentell geprüft. Zunächst den Satz, dass die elektromotorische Kraft von Anion-Kation-Elementen, in seiner Bezeichnung heteronomer Elemente, mit gesättigtem Elektrolyt und verschiedenen Lösungsmitteln unabhängig ist von diesen Mitteln. Die Elektrolyte waren Sulfate, die Anode war dementsprechend Quecksilber im festen Quecksilbersulfat, die Kathode das Metall der Sulfate. Als verschiedene Lösungsmittel wurden verschieden zusammengesetzte Mischungen von Aethylalkohol bezw. Methylalkohol in Wasser benutzt. Folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse für die elektromotorische Kraft in Volt:

Procente des Alkohols	Elektrolyt $ZnSO_4$				Elektrolyt $CdSO_4$				Elektrolyt $CuSO_4$			
	Aethylalkohol		Methylalkohol		Aethylalkohol		Methylalkohol		Aethylalkohol		Methylalkohol	
	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.	20° C.	1° C.
0	1,425	1,447	1,425	1,447	1,060	1,062	1,060	1,062	0,359	0,372	0,359	0,372
10	1,423	1,445	1,425	1,445	1,055	1,060	—	—	0,361	0,373	—	—
20	—	—	—	—	—	—	1,057	1,057	—	—	0,358	0,376
30	1,422	1,444	1,421	1,445	1,055	1,058	—	—	0,359	0,375	—	—
40	—	—	—	—	—	—	1,055	1,055	—	—	0,353	0,372
50	1,418	1,441	1,420	1,443	1,058	1,058	1,055	1,055	0,355	0,365	0,353	0,367

Der Satz ist also vollständig bewahrheitet, die Kraft ist auch unabhängig von der Temperatur.

Sodann wurden Untersuchungen mit nicht gesättigten Lösungen des Elektrolyts angestellt. Die Elektrolyte und die Lösungsmittel waren die gleichen wie oben, die Temperatur betrug gegen 20° C. In allen Fällen zeigte sich, dass die elektromotorische Kraft abnahm mit abnehmendem Wassergehalt, also zunehmendem Alkoholgehalt, ferner nahm sie ab mit wachsender Concentration, also abnehmender Verdünnung. Nach dem Früheren ist hieraus zu schliessen, dass bei einem Vertheilungsgleichgewicht zwischen wässerigen und alkoholischen Lösungen die ersteren die stärkeren sind. Das haben wir auch aus ganz anderen Erscheinungen geschlossen (S. 513). Wegen der Zahlen und der weiteren Untersuchungen des Genannten sei auf die Abhandlung verwiesen. Einiges kommt noch zur Sprache.

Herr Abel[1]) hat die Theorie von Luther verallgemeinert. Er setzt für die elektromotorische Kraft z. B. eines Kationelementes mit gleichwerthigen Ionen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 612 (1906).

$$56)\quad P_K = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(log\frac{\gamma_I}{c_I} + \frac{l_I - l'_I}{l_I + l'_I}\, log\frac{c_I}{\bar{c}_I} + log\frac{c_{II}}{\gamma_{II}} + \frac{l_{II} - l'_{II}}{l_{II} + l'_{II}}\, log\frac{\bar{c}_{II}}{c_{II}} + x\, log\frac{L_K \bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} + (1-x)\, log\frac{\bar{c}'_{II}}{L_A \bar{c}'_I}\right).$$

Die $\bar{c}$ bedeuten wieder die Concentrationen im Vertheilungsgleichgewicht. Da bei solchem Gleichgewicht nach dem Luther'schen Satz das Potential Null sein muss, bekommt man für $c = \bar{c}$

$$57_1)\quad 0 = log\frac{\gamma_I}{\bar{c}_I} + log\frac{\bar{c}_{II}}{\gamma_{II}} + x\, log\frac{L_K \bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} + (1-x)\, log\frac{\bar{c}'_{II}}{L_A \bar{c}'_I}$$

Die L sind die specifischen Vertheilungscoefficienten des Kation bezw. Anion zwischen den beiden Lösungsmitteln. Die Grösse x, von der nichts gesagt ist, soll wohl der Kation-Ueberführungszahl entsprechen infolge der Vertheilung. Wir können aber setzen

$$58)\quad L_K = \frac{\bar{c}_{II}}{\bar{c}_I},\quad L_A = \frac{\bar{c}'_{II}}{\bar{c}'_I},$$

also

$$59)\quad L_K L_A = \frac{\bar{c}_{II}\bar{c}'_{II}}{\bar{c}_I \bar{c}'_I} = \left(\frac{\bar{c}_{II}}{\bar{c}_I}\right)^2 = \left(\frac{c'_{II}}{c'_I}\right)^2$$

und

$$60)\quad \frac{1}{L_A} = \left(\frac{\bar{c}_I}{\bar{c}_{II}}\right)^2 L_K.$$

Demnach ergiebt die obige Gleichung unter 57_1)

$$57_2)\quad log\frac{\gamma_I}{c_I} + log\frac{\bar{c}_{II}}{\gamma_{II}} + log\frac{L_K \bar{c}_I}{\bar{c}_{II}} = 0,$$

also unabhängig von der Ueberführung durch Vertheilung. Hieraus aber folgt

$$61)\quad \frac{\gamma_{II}}{\gamma_I} = L_K,$$

so dass für diese Grenzconcentrationen die gleiche Bedingung gelten würde wie für die Concentrationen im Vertheilungsgleichgewicht überhaupt.

Nunmehr ergiebt die Gleichung 56), gehörig zusammengezogen,

$$62)\quad P_K = -\frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\frac{2 l'_I}{l_I + l'_I}\, log\frac{c_I}{\bar{c}_I} + \frac{2 l'_{II}}{l_{II} + l'_{II}}\, log\frac{\bar{c}_{II}}{c_{II}}\right)$$

als Potential für ein Kation-Vertheilungselement. Und entsprechend

$$63)\quad P_A = -\frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\frac{2 l_I}{l_I + l'_I}\, log\frac{\bar{c}'_I}{c'_I} + \frac{2 l_{II}}{l_{II} + l'_{II}}\, log\frac{c'_{II}}{\bar{c}'_{II}}\right)$$

für ein Anion-Vertheilungselement.

Die beiden Lösungsmittel sind als nicht mischbar angesehen. Herr Abel entwickelt auch Formeln für den Fall, dass diese Mittel auch mischbar sind, an der Grenzfläche also in einander diffundirende Lösungsmittelschichten sich ausbilden. Es darf auf die Abhandlung verwiesen werden, da zu entwickelten Formeln nicht gelangt wird und Versuchsmaterial fehlt. Ausserdem sei noch auf die Auseinandersetzungen S. 817 aufmerksam gemacht.

Wir behandeln nun ein Element mit Zwischenvorgängen nach den Untersuchungen der Herren Haber und Russ[1]). Die Elektrolyte waren Chinon $C_6H_4O_2$ und Hydrochinon $C_6H_6O_2$. In einer Bestimmungsreihe wurden beide Elektrolyte aus ihrer Resultante, Chinhydron, $\begin{matrix} C_6H_4O & OH_4C_6 \\ HO & HO \end{matrix}$, durch Spaltung in einer durch Schwefelsäure angesäuerten Wasseralkoholmischung gewonnen, in welchem Falle sie in äquivalenten Mengen entstehen. Bei einer anderen solchen Reihe wurden sie in der gleichen Mischung in beliebigen Mengen gelöst. Da im letzteren Falle durch Komposition umgekehrt Chinhydron entstehen kann, wird es sich allgemein um eine Lösung von Chinhydron, Chinon und Hydrochinon handeln. Es wurde die Potentialdifferenz einer solchen Lösung gegen eine Wasserstoffelektrode, eine mit Wasserstoff gesättigte Platinelektrode, bestimmt, also

$$Pt(H_2) \mid \text{Lösung von Chinhydron, Chinon, Hydrochinon.}$$

Unter dem Einfluss des Wasserstoffs tritt eine Reduction des Chinons zu Hydrochinon ein, und da Hydrochinon sich in Wasserstoff und Chinon spaltet, haben wir die umkehrbare Reaktion

$$C_6H_4O_2 + H_2 \rightleftarrows C_6H_6O_2.$$

Ausserdem handelt es sich um Spaltung von Chinhydron in Chinon und Hydrochinon und um Verbindung dieser Stoffe zu Chinhydron, also ebenfalls um einen umkehrbaren Vorgang. Es kann also in der That ein Gleichgewichtszustand eintreten. Bezeichnet man Chinhydron mit Chy, Chinon mit Ch, Hydrochinon mit Hych, so lautet die Gleichung für das Potential gegen die Wasserstoffelektrode, da hier ε gleich 2 ist:

$$64_1) \qquad P_{H_2} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left\{log\left(\frac{c_{Ch}\,c_{Hych}}{c^2_{Chy}}\,\frac{c_{Ch}\,c^2_H}{c_{Hych}}\right) - log\,K\right\}.$$

Ein Factor für die Spaltung des Hydrochinons in Wasserstoff und Chinon ist nicht hinzuzufügen, da dieses schon in dem für die Zusammensetzung jenes Stoffes aus den Componenten zum Ausdruck kommt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 47, 257 (1904).

Zusammengezogen erhält man

$$64_2) \qquad P_{H_2} = \frac{c}{2e}\,\overline{R}\vartheta\left(log\,\frac{c_{Ch}^2\,c_H^2}{c_{Chy}^2} - log\,K\right),$$

und wenn man ansetzt

$$65) \qquad c_{Ch}\,c_{Hych} = c_{Chy}^2\,K',$$

wird

$$66) \qquad P_{H_2} = \frac{1}{2e}\,\overline{R}\vartheta\left(log\,\frac{c_{CH}\,c_H^2}{c_{Hych}} - log\,\overline{K}\right).$$

Diese Formel nimmt Jahn an[1]). Die Verfasser der betreffenden Abhandlung setzen einfacher, indem sie c_H als unveränderlich ansehen:

$$67) \qquad P_{H_2} = \frac{1}{2c}\,\overline{R}\vartheta\left(log\,\frac{c_{Ch}}{c_{Hych}} - log\,\overline{K}\right).$$

Eine quantitative Prüfung hat nicht stattgefunden, sondern nur eine qualitative. Man darf nämlich mit ziemlicher Wahrscheinlichkeit annehmen, dass c_H in der That constant ist, ebenso ist $\frac{c_{Ch}}{c_{Hych}}$ constant und $\frac{c_{Ch}\,c_{Hych}}{c_{Chy}}$ darf wenigstens annähernd als constant angesehen werden, d. h. alle diese Grössen sollen nicht von der Concentration des Chinhydrons abhängen. Alsdann lehren alle Formeln, dass die elektromotorische Kraft ebenfalls von der Concentration des Chinhydrons unabhängig ausfallen muß. Das haben die Versuche der Genannten bestätigt. Sie fanden:

$10^3\,N_{Chy}$	P_{H_2} in Volt
0,0031	0,7405
0,0062	0,7415
0,0125	0,7420
0,025	0,7425
0,05	0,7425

Das Ansteigen der elektromotorischen Kraft mit wachsender Concentration des Chinhydrons ist so geringfügig, dass erstere als constant angesehen werden darf.

Bringt man die Componenten des Chinhydrons nicht auf dem natürlichen Wege der Dissociation hervor, sondern mischt diese in willkürlichen Mengen, so kann nur Jahn's Formel unter 66) zutreffen, falls sich nicht in der Lösung aus den Componenten Chinhydron bildet, was selbstverständlich nicht ausgeschlossen ist. Bleiben wir bei

[1]) Grundriss der Elektrochemie, S. 327 (1905).

der Formel von Jahn, so zeigt sie, dass P_{H_2} mit fallendem Verhältniss von $\frac{c_{Cy}}{c_{Hych}}$ fallen muss. Das bestätigen die Versuche. Es fand sich:

$10^3 N_{Ch}$	$10^3 N_{Hych}$	$\frac{N_{Ch}}{N_{Hych}}$	P_H
0,1	0,0	∞	0,7970 ... 0,0096
0,1	0,0031	32	0,7874 ... 0,0071
0,1	0,0062	16	0,7803 ... 0,0060
0,1	0,0025	8	0,7743 ... 0,0069
0,1	0,025	4	0,7674 ... 0,0067
0,1	0,05	2	0,7607

Die Differenzen sollten zufolge der Verhältnisszahlen betragen $\frac{1}{2e}\overline{R}\vartheta \log 2$. Dieses gäbe nach Gleichung 35) auf S. 911 den Betrag 0,0087, was dem Mittelwerth der in der Zusammenstellung verzeichneten Differenzen mit 0,0073 sehr nahe kommt. In einer anderen Versuchsreihe fand sich dieser Mittelwerth sogar geradezu gleich dem theoretischen Betrage 0,0087. Auf die Richtigkeit der Reactionsgleichungen kann hieraus selbstverständlich nicht geschlossen werden.

Wir sahen, dass das Ueberführungspotential zwischen zwei verschieden concentrirten Lösungen des gleichen Elektrolyts betrug für gleichwerthige Ionen

$$68) \qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\varepsilon^{\cdot}\left(\log c^{\cdot}_K - \log c^{\cdot}_A\right) - \varepsilon'\left(\log c'_A - c'_K\right)\right],$$

woraus folgt

$$69_1) \qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\int_{c^{\cdot}_A}^{c^{\cdot}_K} \varepsilon^{\cdot}\frac{dc}{c} - \int_{c'_A}^{c'_K} \varepsilon'\frac{dc}{c}\right]$$

oder

$$69_2) \qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\int_{c^{\cdot}_A}^{c^{\cdot}_K} \frac{c^{\cdot}l^{\cdot}}{c^{\cdot}l^{\cdot} + c'l'}\frac{dc}{c} - \int_{c'_A}^{c'_K} \frac{c'l'}{c^{\cdot}l^{\cdot} + c'l'}\frac{dc}{c}\right].$$

Da $c^{\cdot} = c'$ sein sollte, ist die Aenderung der Formel bisher rein formal. Nun fügen wir zu den Lösungen des Concentrationselementes ein neues Elektrolyt hinzu, welches mit dem bestehenden Elektrolyt das Kation gemeinsam hat, $\xi^{\cdot}$ sei die Concentration des Kation, λ' die Beweglichkeit des Anion dieses hinzugefügten Elektrolyts. Dann haben wir zu ersetzen $c^{\cdot}$ durch $c^{\cdot} + \xi^{\cdot}$, $c^{\cdot}l^{\cdot}$ durch $(c^{\cdot} + \xi^{\cdot})l^{\cdot}$, $c^{\cdot}l'$ durch $c^{\cdot}l' + \xi^{\cdot}\lambda'$. Nehmen wir an, dass die beiden Elektrolyte sich in keiner Weise

beeinflussen, und dass auch das zweite Elektrolyt dem ersten gleichwerthig binär ist, so haben wir hiernach, wenn die Concentration des zugesetzten Elektrolyts überall die gleiche ist,

$$70_1) \qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left[\int_{c_A}^{c_K} \frac{(c^{\cdot}+\xi^{\cdot})l^{\cdot}}{(c^{\cdot}+\xi^{\cdot})l^{\cdot}+c^{\cdot}l'+\xi^{\cdot}\lambda'}\frac{dc^{\cdot}}{c^{\cdot}+\xi^{\cdot}}\right.$$

$$\left. -\int_{c'_A}^{c'_K} \frac{c'l'}{(c^{\cdot}+\xi^{\cdot})l^{\cdot}+c^{\cdot}l'+\xi^{\cdot}\lambda'}\frac{dc'}{c'}\right]$$

oder

$$70_2) \qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\int_{c_A}^{c_K} \frac{c(l^{\cdot}-l')}{c(l^{\cdot}+l')+\xi(l^{\cdot}+\lambda')}\frac{dc}{c},$$

woraus durch Integration folgt

$$71) \qquad P_F = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{l^{\cdot}-l'}{l^{\cdot}+l'} log \frac{c_K^{\cdot}+\xi^{\cdot}\dfrac{l^{\cdot}+\lambda'}{l^{\cdot}+l'}}{c_A^{\cdot}+\xi^{\cdot}\dfrac{l^{\cdot}+\lambda'}{l^{\cdot}+l'}}.$$

Wir werden später diese sehr unsichere Berechnungsweise durch eine andere physikalisch besser begründete ersetzen.

Die Formel aber rührt von den Herren Abegg und Bose [1]) her und stellt die Beeinflussung des Ueberführungspotentials dar durch Hinzufügung eines überall gleich concentrirten Elektrolyts, das mit dem ursprünglichen Elektrolyt das gleiche Kation hat und wie dieses aus gleichwertigen Ionen besteht. Bezieht sich die Gemeinsamkeit auf das Anion, so ist

$$72) \qquad P_F = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{l^{\cdot}-l'}{l^{\cdot}+l'} log \frac{c'_K+\xi'\dfrac{\lambda^{\cdot}+l'}{l^{\cdot}+l'}}{c'_A+\xi'\dfrac{\lambda^{\cdot}+l'}{l^{\cdot}+l'}}.$$

Es ist leicht, diese Gleichungen zu verallgemeinern, hat aber noch kein Interesse. Da nun für $x > y$ stets $\frac{x+a}{y+a} < \frac{x}{y}$ ist, so folgt, dass das Potential in Richtung des Concentrationsgefälles durch einen solchen Zusatz stets verringert wird, was schon Herr Nernst erkannt hatte.

Herr Sackur [2]) hat die Formeln einer experimentellen Prüfung unterzogen und zwar an Elektrolyten und für Verbindungen, bei denen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 545 (1899). — [2]) Ibid. 38, 124 (1901).

vollständige Dissociation vorausgesetzt werden konnte. Er bildete folgende Kette:

$$\begin{array}{l} \mathrm{Ag\,AgCl} \;\Big|\; \begin{matrix} \mathrm{KCl}, c_K \\ \mathrm{KNO_3}, \xi \end{matrix} \;\overset{\pi_2}{:}\; \begin{matrix} \mathrm{KCl}, c_A \\ \mathrm{KNO_3}, \xi \end{matrix} \;\Big|\; \mathrm{Ag\,AgCl} \\ \mathrm{AgCl\,Ag} \;\Big|\; \begin{matrix} \mathrm{LiCl}, c_A \\ \mathrm{KNO_3}, \xi \end{matrix} \;\overset{\pi_5}{:}\; \begin{matrix} \mathrm{LiCl}, c_K \\ \mathrm{KNO_3}, \xi \end{matrix} \;\Big|\; \mathrm{AgClAg}. \end{array}$$

Sie stellt also zwei entgegengesetzte Elemente dar, mit den Potentialsprüngen π_1 bis π_6 an den Trennungsflächen. Darin ist

$$\pi_1 + \pi_6 = 0, \quad \pi_3 + \pi_4 = 0,$$

weil die Silber-Chlorsilberelektrode bei gleichen Concentrationen sich zu den beiden Elektrolyten im Wesentlichen gleich verhält. Also bleiben noch die beiden Ueberführungspotentiale π_2 und π_5. Es ist nun nach 71):

$$73) \qquad \pi_2 = + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\dot{l}_\mathrm{K} - l'_\mathrm{Cl}}{\dot{l}_\mathrm{K} + l'_\mathrm{Cl}} log \frac{c_K (\dot{l}_\mathrm{K} + l'_\mathrm{Cl}) + \xi (\dot{l}_\mathrm{K} + l'_{\mathrm{NO_3}})}{c_A (\dot{l}_\mathrm{K} + l'_\mathrm{Cl}) + \xi (\dot{l}_\mathrm{K} + l'_{\mathrm{NO_3}})},$$

$$74) \qquad \pi_5 = - \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\dot{l}_\mathrm{Li} - l_\mathrm{Cl}}{\dot{l}_\mathrm{Li} + l'_\mathrm{Cl}} log \frac{c_K (\dot{l}_\mathrm{Li} + l'_\mathrm{Cl}) + \xi (\dot{l}_\mathrm{Li} + l'_{\mathrm{NO_3}})}{c_A (\dot{l}_\mathrm{Li} + l'_\mathrm{Cl}) + \xi (\dot{l}_\mathrm{Li} + l'_{\mathrm{NO_3}})}.$$

Nach der Zusammenstellung auf S. 630 haben wir

$$\dot{l}_\mathrm{K} = 64{,}67, \quad l'_\mathrm{Cl} = 65{,}44, \quad \dot{l}_\mathrm{Li} = 33{,}44, \quad l'_{\mathrm{NO_3}} = 61{,}78.$$

Somit ist

$$\frac{\dot{l}_\mathrm{K} - l'_\mathrm{Cl}}{\dot{l}_\mathrm{K} + l'_\mathrm{Cl}} = - \frac{0{,}67}{120{,}11}, \quad \frac{\dot{l}_\mathrm{Li} - l'_\mathrm{Cl}}{\dot{l}_\mathrm{Li} + l'_\mathrm{Cl}} = - \frac{32{,}00}{98{,}88}.$$

π_2 erweist sich also als sehr klein gegen π_5 und es bleibt nur letzteres Potential übrig. Also kann

$$\pi_5 = P$$

gleich der ganzen gemessenen Kraft der Kette angenommen werden. Um π_5 auch berechnen zu können, setzt Herr Sackur den Quotienten unter dem Logarithmus gleich dem Verhältniss der specifischen Leitfähigkeiten der beiden Lösungen, er schreibt also:

$$75) \qquad \pi_5 = \frac{R\vartheta}{e} \frac{\dot{l}_\mathrm{Li} - l'_\mathrm{Cl}}{\dot{l}_\mathrm{Li} + l'_\mathrm{Cl}} log \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

und bestimmt $\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$ durch besondere Versuche. So ist freilich die Prüfung der Formel keine vollständige, denn diese letztere Gleichung unterscheidet sich nicht von derjenigen für ein Ueberführungspotential ohne zusätzliches Elektrolyt. Ausser Lithiumchlorid und Kaliumnitrat wurde noch als Elektrolytpaar Salzsäure, Salpetersäure gewählt. Die Ergebnisse sind nachfolgend zusammengestellt:

LiCl, KNO_3 $\frac{l'_{Li}-l'_{Cl}}{l'_{Li}+l'_{Cl}}=0{,}28$ (nach F. Kohlrausch)				HCl, HNO_3 $\frac{l'_{H}-l'_{Cl}}{l'_{H}+l'_{Cl}}=0{,}652$ (nach Jahn)			
$10^3\,\eta_{KNO_3}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π_5 beob.	π_5 ber.	$10^3\,\eta_{HNO_3}$	$\frac{\lambda_1}{\lambda_2}$	π_5 beob.	π_5 ber.
$10^3\,(\eta_{LiCl})_1=0{,}01$, $10^3\,(\eta_{LiCl})_2=0{,}002$				$10^3\,(\eta_{HCl})_1=0{,}01$, $10^3\,(\eta_{HCl})_2=0{,}02$			
0,005	$\frac{148\times10^{-5}}{72{,}2\times10^{-5}}$	0,0051	0,0050	0,005	$\frac{542\times10^{-5}}{211\times10^{-5}}$	0,0120	0,0120
0,01	$\frac{191\times10^{-5}}{116\times10^{-5}}$	0,0039	0,0035	0,01	$\frac{732\times10^{-5}}{437\times15^{-5}}$	0,0079	0,0084
0,02	$\frac{283\times10^{-5}}{209\times10^{-5}}$	0,0020	0,0021	0,02	$\frac{107\times10^{-4}}{78{,}7\times10^{-4}}$	0,0054	0,0050
0,04	$\frac{457\times10^{-5}}{390\times10^{-5}}$	0,0024	0,0011	0,04	$\frac{175\times10^{-4}}{148\times10^{-4}}$	0,0038	0,0027
$10^3\,(\eta_{LiCl})_1=0{,}02$, $10^3\,(\eta_{LiCl})_2=0{,}002$				$10^3\,(\eta_{HCl})_1=0{,}02$, $10^3\,(\eta_{HCl})_2=0{,}002$			
0,005	$\frac{238\times10^{-5}}{72{,}2\times10^{-5}}$	0,0078	0,0084	0,005	$\frac{91{,}2\times10^{-4}}{26{,}1\times10^{-4}}$	0,0209	0,0205
0,01	$\frac{281\times10^{-5}}{114\times10^{-5}}$	0,0061	0,0064	0,01	$\frac{107{,}6\times10^{-4}}{43{,}7\times10^{-4}}$	0,0136	0,0147
0,02	$\frac{383\times10^{-5}}{209\times10^{-5}}$	0,0034	0,0042	0,02	$\frac{141{,}6\times10^{-4}}{78{,}7\times10^{-4}}$	0,0091	0,0096
0,04	$\frac{542\times10^{-5}}{390\times10^{-5}}$	0,0028	0,0023	0,04	$\frac{216{,}5\times10^{-4}}{148\times10^{-4}}$	0,0066	0,0062
$10^3\,(\eta_{LiCl})_1=0{,}04$, $10^3\,(\eta_{LiCl})_2=0{,}002$				$10^3\,(\eta_{HCl})_1=0{,}04$, $10^3\,(\eta_{HCl})_2=0{,}002$			
0,005	$\frac{425\times10^{-5}}{72{,}2\times10^{-5}}$	0,0128	0,0124	0,005	$\frac{164\times10^{-4}}{26{,}1\times10^{-4}}$	0,0296	0,0302
0,01	$\frac{456\times10^{-5}}{116\times10^{-5}}$	0,0096	0,0098	0,01	$\frac{173{,}5\times10^{-4}}{43{,}7\times10^{-4}}$	0,0227	0,0225
0,02	$\frac{546\times10^{-5}}{209\times10^{-5}}$	0,0067	0,0067	0,02	$\frac{210\times10^{-4}}{78{,}7\times10^{-4}}$	0,0159	0,0160
0,04	$\frac{715\times10^{-5}}{390\times10^{-5}}$	0,0043	0,0042	0,04	$\frac{278\times10^{-4}}{148\times10^{-4}}$	0,0098	0,0102

Die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung darf also als vorhanden angesehen werden; sie besagt aber wohl nur, dass die Nernst'sche einfache Formel auch für Elektrolytgemische Anwendung findet, wenn man das Verhältniss der Ionenconcentrationen durch das der Leitfähigkeiten ersetzt. Herr Sackur[1]) hat später auf eine Anregung von Herrn Planck hin anerkannt und nachgewiesen, dass der Abegg-Bose'schen Formel nur der Charakter einer Näherungsformel

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 39, 364 (1902).

zukommt, die Anwendung findet, wenn die Beweglichkeiten der Ionen nicht viel von einander verschieden sind.

c) Oxydations- und Reductionspotentiale und Elemente, Gasketten, Superoxydelektroden.

An das S. 936 behandelte Beispiel, welches eine Reduction betraf, können wir die Theorie der Oxydations- und Reductionselemente anschließen. Wir kommen dann auch zu den Gasketten und später zu den Elementen mit gemischten Elektroden.

Wir nehmen zunächst den einfachen Fall des Potentials einer binären Elektrolytlösung gegen eine Elektrode an. Die Werthigkeit der Ionen, Kationen oder Anionen, die in Betracht kommen, sei ε_1, die ganze Ladung ist dann $N_1 \varepsilon_1 e$. Es mögen von diesen Ionen ΔN_1 auswandern und an deren Stelle sollen ΔN_2 Ionen gleicher chemischer Art, jedoch von der Werthigkeit ε_2 einwandern. Die Ladung geht dann über in $e(N_1 \varepsilon_1 - \varepsilon_1 \Delta N_1 + \varepsilon_2 \Delta N_2)$ oder in $e[\varepsilon_1 (N_1 - \Delta N_1) + \varepsilon_2 \Delta N_2]$. Hiernach wird, wenn wir das ursprüngliche Potential mit P_1 bezeichnen, das neue Potential P_1', da chemische Aenderungen nicht eingetreten sind,

1) $$P_1' = \frac{N_1 \varepsilon_1}{(N_1 - \Delta N_1)\varepsilon_1 + \varepsilon_2 \Delta N_2} P_1.$$

Wir lassen, damit das chemische Gleichgewicht nicht gestört wird, gleich viele Molekeln ein- wie austreten, setzen also $\Delta N_1 = \Delta N_2 = \Delta N$, und erhalten

2) $$P_1' = \frac{N_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\Delta N_1} P_1.$$

Wenn statt der Molekeln mit der Werthigkeit ε_2 solche mit der Werthigkeit ε_3 einwanderten, hätten wir analog

3) $$P_1'' = \frac{N_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)\Delta N_1} P_1.$$

Andererseits können wir das letztere Ergebniss auch dadurch erzielen, dass wir die ΔN_2 Molekeln wieder auswandern und ΔN_3 Molekeln einwandern lassen, dann hätten wir

$$P_1'' = \frac{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\Delta N_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\Delta N_1 - \varepsilon_2 \Delta N_1 + \varepsilon_3 \Delta N_1} P_1'$$
$$= \frac{N_1 \varepsilon_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)\Delta N_1} P_1.$$

Daraus folgt, dass, so lange die Concentration erhalten bleibt, es bei dem Uebergang der Ionen von einer Werthigkeit zu einer anderen gleichgültig ist, ob man diesen Uebergang unmittelbar bewirkt oder durch Zwischenstufen.

Wir nehmen jetzt drei Lösungen chemisch gleicher Ionenart mit den Werthigkeiten ε_1, ε_2, ε_3 und führen die erste in die zweite, die zweite in die dritte und die dritte in die erste über. Dann ist

$$4) \quad \begin{cases} P_1' - P_1 = -\dfrac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\,\Delta N_1}{\varepsilon_1 N_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\,\Delta N_1} P_1, \\ P_1'' - P_1' = -\dfrac{(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)\,\Delta N_1}{\varepsilon_2 N_2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)\,\Delta N_1} P_1, \\ P_1 - P_1'' = -\dfrac{(\varepsilon_1 - \varepsilon_3)\,\Delta N_1}{\varepsilon_3 N_3 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_3)\,\Delta N_1} P_1. \end{cases}$$

Daraus folgt

$$5) \quad P_1'' - P_1 = \frac{\overline{P_1' - P_1}\,[N_1 \varepsilon_1 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)\,\Delta N_1] + \overline{P_1'' - P_1'}\,[N_2 \varepsilon_2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)\,\Delta N_1]}{N_3 \varepsilon_3 + (\varepsilon_1 - \varepsilon_3)\,\Delta N_1}.$$

Also berechnet sich jede Potentialdifferenz zweier solcher Lösungen additiv aus den Potentialdifferenzen dieser Lösungen gegen eine dritte Lösung.

Lassen wir jetzt die N ganz verschwinden, so dass die erste Lösung ganz in die zweite, diese in die dritte und letztere wieder in die erste übergehen würde, so bekommen wir, bequemer geschrieben,

$$6) \quad P_3 - P_1 = \frac{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(P_2 - P_1) + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)(P_3 - P_2)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_1) + (\varepsilon_3 - \varepsilon_2)},$$

der Schwerpunktsregel entsprechend.

Aus dieser Regel folgt sodann noch, dass, wenn

$$\overline{P_2 - P_1} = \overline{P_3 - P_2}$$

ist, man auch hat

$$7) \quad \overline{P_3 - P_1} = \overline{P_2 - P_1} = \overline{P_3 - P_2}.$$

Sind die Potentialdifferenzen zwischen auf einander folgenden Lösungen gleich, so findet Gleichheit auch für die Endglieder statt. Zwischen zwei Lösungen kann nun Gleichheit der elektromotorischen Kräfte (gegen irgend eine Elektrode) nur bestehen, wenn sie, entgegengesetzt gekoppelt, keine elektromotorische Kraft aufweisen. Letzteres aber bedingt, wie wir wissen, chemisches Gleichgewicht der beiden Lösungen mit Bezug auf das betreffende Ion. Also kann der obige Satz auch so ausgesprochen werden, dass, wenn drei Lösungen mit einander im Gleichgewicht sind, ihre Potentialdifferenzen gegen einander gleiche Werthe haben.

Alle diese Sätze hat auf anderem Wege Herr Luther [1]) abgeleitet und sie in Gemeinsamkeit mit Herrn Wilson durch Versuche hin-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 488 (1900); 36, 385 (1901).

reichend bewahrheitet. Zunächst den Schwerpunktssatz unter 6). Wir setzen $\varepsilon_3 > \varepsilon_2 > \varepsilon_1$. Die Versuche bezogen sich auf stufenweise Oxydation von Kupfer. Symbolisirt $\oplus$ eine positive Elektrizitätseinheit, wie $\ominus$ eine negative, so handelte es sich um Vorgänge:

$$Cu_{Metall} + Cl' + 1\oplus = CuCl_{fest} \; (\varepsilon_1 = -1 \text{ nach } \varepsilon_2 = 0),$$
$$CuCl_{fest} + 1\oplus = Cu'' + Cl' \; (\varepsilon_2 = 0 \text{ nach } \varepsilon_3 = 1),$$
$$Cu_{Metall} + Cl' + 2\oplus = Cu'' + Cl' \; (\varepsilon_1 = -1 \text{ nach } \varepsilon_3 = +1).$$

Letzte Combination ist äquivalent:

$$Cu_{Melall} + 2\oplus = Cu''.$$

Statt eines Chlorsalzes kann auch ein Bromsalz genommen werden. Es ist aber

$$\varepsilon_2 - \varepsilon_1 = 1, \quad \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = 1, \quad \varepsilon_2 - \varepsilon_1 + \varepsilon_3 - \varepsilon_2 = 2.$$

Alle Lösungen wurden mit einer Ostwald'schen Normalelektrode und einer Platinelektrode zu einem Element ergänzt. Für die erste und letzte Lösung war die Platinelektrode verkupfert, die Kupferschicht gab also das Cu_{Metall}, für die vorletzte war sie blank und mit festem CuCl überschichtet. In gleicher Weise überschichtet war sie in der ersten Combination. In der ersten Combination war das Cuprochlorid CuCl, bis zur Sättigung in die Kaliumchloridlösung der Ostwald'schen Elektrode gethan und in der zweiten und dritten die $CuCl_2$-Lösung ebenfalls mit CuCl gesättigt. Bei den entscheidenden Bestimmungen wurde übrigens an Stelle von $CuCl_2$ Kupfersulfat, $CuSO_4$, benutzt, aus Gründen, wegen deren auf die Abhandlung zu verweisen ist. Analog verhält es sich bei den Messungen für die Bromidlösungen. Polarisation fand nicht statt. Besondere Leitfähigkeitsbestimmungen stellten fest, dass die zur Aufnahme des CuCl bezw. CuBr dienenden Lösungen von Kaliumchlorid bezw. Kaliumbromid die Concentration der Cu''-Ionen nicht beeinflussten. Die Lösungen hatten als Verdünnung alle $10^{-3}\varphi = 20$. Die Temperatur war gegen 25° C. Es fand sich nun im Sinne Elektrode → Elektrolyt:

I.	$Cu_{Metall} \mid CuCl_{fest}$	KCl-Lösung mit CuCl gesättigt	Elektr.	$P_2 - P_1 = -0{,}4890$ Volt,
	$Cu_{Metall} \mid CuBr_{fest}$	KBr-Lösung mit CuBr gesättigt	„	$P_2 - P_1 = -0{,}4075$ „
II.	$Pt_{Metall} \mid CuCl_{fest}$	$CuSO_4$ mit KCl gelöst	„	$P_3 - P_2 = -0{,}6375$ „
	$Pt_{Metall} \mid CuBr_{fest}$	$CuSO_4$ mit KBr gelöst	„	$P_3 - P_2 = -0{,}7205$ „
III.	$Cu_{Metall} \mid CuSO_4$-Lösung		„	$P_3 - P_1 = -0{,}5640$ „

Aus den Zahlen unter I. und II. erhält man nach Gleichung 6) für $P_3 - P_1$:

$$\text{Chlorid: } \frac{-0{,}4890 - 0{,}6375}{2} = -0{,}5632 \text{ Volt,}$$

$$\text{Bromid: } \frac{-0{,}4075 - 0{,}7205}{2} = -0{,}5640 \text{ „}$$

im Mittel — 0,5636, was mit der beobachteten Zahl — 0,5640 fast genau übereinstimmt.

Entsprechende Untersuchungen des Frl. Immerwahr[1]), sowie Berechnungen für Chrom nach den Untersuchungen von Hittorf und Bancroft finden sich in der zweiten Abhandlung des Herrn Luther. Von Interesse ist, dass dort hervorgehoben wird, wie Chrom „je nach der Art der an ihm stattfindenden Oxydationsvorgänge, vielleicht sogar sechs verschiedene elektromotorische Kräfte zeigen kann:

Cr_{Metall}	$\rightarrow Cr^{\cdot\cdot}$	bei	etwa	+ 0,3	Volt,
Cr_{Metall}	$\rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	„	„	+ 0,2	„
Cr_{Metall}	$\rightarrow CrO_4''$	„	„	— 0,9	„
$Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	$\rightarrow CrO_4''$	„	„	— 0,8	„
$Cr^{\cdot\cdot}$	$\rightarrow Cr^{\cdot\cdot\cdot}$	„	„	+ 0,1	„
$Cr^{\cdot\cdot}$	$\rightarrow CrO_4''$	„	„	— 1,4	„

Chrom bietet ein gutes Beispiel dafür, dass die elektromotorische Kraft nicht durch den Stoff, sondern durch den Vorgang bedingt wird", sagt der Genannte.

Der zweite Satz des Herrn Luther bezog sich auf die Gleichheit der drei elektromotorischen Kräfte, wenn die drei Ionen im Gleichgewicht waren. Zu diesem Behufe wurde erst ein Gleichgewicht an den Kupferionen studirt. Also ein Gleichgewicht

$$Cu_{Metall} + Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows 2\,Cu^{\cdot}.$$

Nachdem durch Schütteln von Lösungen von Kupfersulfat in Lösungen von Schwefelsäure mit Schablonenkupferblechen festgestellt war, dass ein solches Gleichgewicht in der That eintritt — der Dissociationscoëfficient, $\frac{Cu^{\cdot\cdot}}{(Cu^{\cdot})^2}$, ergab sich dabei zu $1{,}5 \times 10^6$ bei 25° C. — wurde die elektromotorische Kraft der Lösung bestimmt. Sind die Kräfte der drei Combinationen, die man aus ihren Componenten Cu_{Metall}, $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$ zusammensetzen könnte, gleich, so muss die elektromotorische Kraft der Lösung immer die nämliche sein, ob man angreifbare Elektroden, Kupferelektroden, oder unangreifbare Platin, Gold, Silber, Quecksilber u. s. f. anwendet. Das hat sich in der That erwiesen. Welche Elektroden man nahm, ob Kupferelektroden oder Elektroden der genannten edlen Metalle, man fand als elektromotorische Kraft immer 0,593 Volt. Der Genannte weist noch besonders nach, dass dieses Er-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 269 (1900).

gebniss nicht etwa darauf zurückzuführen ist, dass die Elektroden der edlen Metalle durch Niederschlagen von Kupfer auf sie in Kupferelektroden verwandelt wurden.

Wir gehen nun über zu den Oxydations- und Reductionspotentialen und zu den entsprechenden Elementen.

Wir nehmen erst den einfachen Fall einer Oxydation oder Reduction durch Ladungsänderung, etwa nach dem Schema

$$Fe''' + \ominus \longrightarrow Fe'', \quad 2J' + 2\oplus \longrightarrow J_2,$$

deren erste eine kathodische Reduction, deren zweite eine anodische Oxydation darstellt. Herrn Nernst's Theorie werden wir später kennen lernen. Die Verhältnisse liegen aber so, als wenn Fe''' und Fe'', bezw. J' und J_2 gemischt wären und in einander sich umwandelten.

Es seien also F_α, F_β die auf Masseneinheit bezogenen freien Energien zweier gemischter Stoffe, M_α, M_β mögen die Massen dieser Stoffe bedeuten, N_α, N_β ihre Molekelnzahlen in der Raumeinheit, n_α, n_β ihre Reactionszahlen. Die Aenderung der gesammten freien Energie durch Aenderung der Massen ergiebt

$$8) \qquad d(MF) = F_\alpha\, dM_\alpha + F_\beta\, dM_\beta.$$

Wir lassen den Stoff α auf Kosten des Stoffes β zunehmen. Die ε_β-werthigen Molekeln dM_β gehen dann über in ε_α-werthige Molekeln, und die Aenderung dM_β ist elektrochemisch so geartet, als wenn die betreffenden Molekeln nicht mit ihrer ganzen Werthigkeit ε_β, sondern mit dem Theil $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha$ ausschieden. Demnach haben wir

$$9) \qquad dM_\beta = -m_\beta \frac{n_\beta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\, dN_\alpha$$

und folglich

$$10) \qquad dM_\alpha = +m_\alpha \frac{n_\alpha}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\, dN_\alpha,$$

womit wird

$$11) \qquad \frac{d(MF)}{dN_\alpha} = \frac{1}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\,(n_\alpha m_\alpha F_\alpha - n_\beta m_\beta F_\beta).$$

Die linksstehende Grösse aber bedeutet die dem Uebergang einer Molekel von der Werthigkeit ε_β in die Werthigkeit ε_α entsprechende elektromotorische Kraft mit entgegengesetztem Zeichen genommen, also das Oxydations- oder Reductionspotential, nennen wir es Π, so wäre

$$12) \qquad \Pi = \frac{1}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\,(n_\beta m_\beta F_\beta - n_\alpha m_\alpha F_\alpha).$$

Und mit den üblichen Werthen für die F hat man

$$13) \qquad \Pi = \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)\, e}\left(log \frac{c_\beta{}^{n_\beta}}{c_\alpha{}^{n_\alpha}} - log\, C\right),$$

woselbst C eine Function von Druck und Temperatur bedeutet. Für Concentrationen $\frac{\gamma_\beta}{\gamma_\alpha}$, welche der Gleichung genügen

$$\frac{\gamma_\beta}{\gamma_\alpha} = C^{\frac{n_\alpha}{n_\beta}}$$

wäre $\Pi = 0$.

Um zu dem Potential der Mischung selbst zu gelangen, haben wir das Potential für irgend welche Ausgangsconcentrationen anzugeben und zu Π zu addiren. Also ist allgemein das Potential einer Oxydations- oder Reductionselektrode:

$$14_1) \qquad P = (P) + \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\left(log\,\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}} - log\,C\right)$$

oder

$$14_2) \qquad P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\,log\,\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}}.$$

Wir können uns auch umgekehrt (P) mit $log\,C$ vereint denken. Dann nimmt die Gleichung wieder die Form unter 13) an und es wird

$$14_3) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\left(log\,\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}} - log\,\theta\right),$$

es verschwindet P für Concentrationen, die der Bedingung genügen

$$15) \qquad \frac{\gamma_\beta^{n_\beta}}{\gamma_\alpha^{n_\alpha}} = 0,$$

so dass auch ist

$$14_4) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{(\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha)e}\left(log\,\frac{c_\beta^{n_\beta}}{c_\alpha^{n_\alpha}}\,\frac{\gamma_\alpha^{n_\alpha}}{\gamma_\beta^{n_\beta}}\right).$$

Eine sehr eingehende Prüfung dieser Formeln verdanken wir Herrn Peters [1]). Sie bezog sich auf eine Mischung von Ferro- und Ferrionen, $Fe^{\cdot\cdot}$ und $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$.

Von den Chloridsalzen $FeCl_2$ und $FeCl_3$ wurden zwei je $^1/_{10}$-norm. wässerige Lösungen hergestellt, und, um Hydrolyse zu vermeiden, mit $^1/_{10}$-norm. wässeriger HCl-Lösung versetzt. Die Lösungen wurden dann in verschiedenen Verhältnissen gemischt, und es wurde die Potentialdifferenz gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode bestimmt. Als zweite Elektrode diente ein Platinblech, welches in besonderer Weise zubereitet war, um Störungen durch occludirte Gase zu vermeiden.

Man hat für diesen Fall $\varepsilon_\beta - \varepsilon_\alpha = 3 - 2 = 1$, somit

$$16) \qquad P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,log\,\frac{c_{Fe^{\cdot\cdot\cdot}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 193 (1898).

Das Ionenverhältniss $\frac{c_{Fe^{\cdots}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}$ wurde als dem Mischungsverhältniss der beiden Chloridlösungen gleich angesehen, und da die Temperatur 17° C. betrug, war

17) $$P_1 = P - 0{,}0580\, log_{10} \frac{c_{Fe^{\cdots}}}{c_{Fe^{\cdot\cdot}}}.$$

Die Grösse rechts vom Gleichheitszeichen soll also unabhängig vom Concentrationsverhältniss sein. Folgende Tabelle enthält die Versuchs- und Rechenergebnisse:

Mischungsverhältniss in Procenten		Potential in Volt gegen die Normalelektrode	P_1 nach Formel 17)	$log_{10} K = \frac{P_1}{0{,}058}$	K
$c_{Fe^{\cdots}}$	$c_{Fe^{\cdot\cdot}}$				
0,5	99,5	0,298	0,430	7,49	
1	99	0,312	0,427	7,43	
2	98	0,333	0,430	7,49	
4	96	0,347	0,426	7,42	
6	94	0,358	0,427	7,43	
8	92	0,362	0,423	7,36	
9	91	0,365	0,423	7,36	
10	90	0,373	0,428	7,45	
20	80	0,392	0,427	7,43	
30	70	0,408	0,429	7,44	
40	60	0,420	0,430	7,49	$10^{7,5}$
50	50	0,431	0,431	7,50	
60	40	0,443	0,433	7,54	
70	30	0,452	0,431	7,50	
80	20	0,465	0,430	7,49	
90	10	0,480	0,425	7,40	
92	8	0,486	0,425	7,40	
94	6	0,495	0,426	7,42	
96	4	0,498	0,419	7,29	
98	2	0,516	0,419	7,29	
99	1	0,522	0,407	7,08	

Der Theorie ist also in hohem Grade genügt. Eine zweite Versuchsreihe hatte das gleiche Ergebniss, und es kam auch nicht sehr darauf an, ob die Salzsäurelösung zur Ferro- oder zur Ferrichloridlösung gethan wurde. Ebenso günstig waren die Ergebnisse, wenn Sulfatlösungen des Eisens benutzt wurden.

Es folgt aus den Formeln, dass alles, was das Concentrationsverhältniss der beiden Ionen ändert, auch die elektromotorische Kraft beeinflussen muss. Dementsprechend hat Herr Peters auch nicht unerhebliche Aenderungen der elektromotorischen Kraft festgestellt, wenn

er zu den Lösungen andere Stoffe hinzufügte. Verhältnissmässig am wenigsten noch wirkten Beimengungen von Salzsäure und Salpetersäure. Nicht unerheblich war die Einwirkung von Wasser und den Halogensalzen. Es ergab sich, dass die Einwirkung, wie zu erwarten, abnahm in der Folge der wachsenden Dissociationsgrade der beigemengten Stoffe. So fiel die Wirkung in der Folge

$$H_2O,\quad CdCl_2,\quad NaCl,\quad KCl,\quad HCl,\quad HNO_3,$$

in der die Dissociirbarkeit steigt. Doch scheint KBr eine Ausnahme zu machen, da es in seiner Beeinflussung sogar $CdCl_2$ übertrifft. Ferner zeigte sich, dass die Einwirkung mit wachsender absoluter Verdünnung der Lösungen steigt. Besonders stark wirkte die Beimengung von Fluorwasserstoff und Fluornatrium. So betrug die Potentialdifferenz gegen die Normalelektrode für eine Mischung von gleichen Theilen $Fe^{..}$ und $Fe^{...}$ (10 ccm mit 10 ccm), wenn von einer $^3/_{10}$-norm. NaFl-Lösung hinzufügt wurden:

0	10	20	25	30 ccm
0,431	0,236	0,025	— 0,039	— 0,079 Volt.

Hiernach muss $log \frac{c_{Fe^{...}}}{c_{Fe^{..}}}$ mit wachsender Zunahme des Fluors negativ wachsen, also $Fe^{..}$ im Verhältniss zu $Fe^{...}$ zunehmen, so dass das Fluor die Bildung der Ferroionen begünstigt und die Ferriionen allmählich beseitigt. Bei einer Zumischung von etwa 22 ccm der NaFl-Lösung würde, wie die obigen Zahlen darthun, die Potentialdifferenz Null sein; es wäre alsdann die Concentration der Ferroionen $10^{7,5}$ mal grösser als die der Ferriionen, während ursprünglich die beiden Concentrationen gleich waren. Dieses eigenartige Verhalten wird dadurch erklärt, dass durch die Zuführung der NaFl-Lösung die Ferriionen zur Bildung eines Eisen-Natrium-Fluorsalzes von der Zusammensetzung Na_3FeF_6 herangezogen werden. Sie scheiden dann freilich für die Potentialherstellung aus.

Die Ergebnisse der Versuche des Herrn Peters sind von mehreren Seiten bestätigt worden. Mit anderen Elektrolyten hat man freilich keine für die Theorie so günstige Ergebnisse erzielt.

Eigenartig ist die Erscheinung, das mittelst solcher Umladungsreductionen Potentiale von Elektroden zu Elektroden übertragen werden können.

Herr Franz Fischer[1]) hat diese Erscheinung sehr eingehend studirt und für Kupfer, Silber und Quecksilber ermittelt, dass ihr Potential mittelst ihres niedrigstwerthigen Salzes auf Platin übertragen werden kann und wahrscheinlich gemacht, dass, ebenfalls mit Bezug auf Platin, gleiches gilt überhaupt für alle Metalle, die edler sind als Wasserstoff,

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 55 (1905).

und dass für Metalle, die sich unedler verhalten, die Uebertragung wenigstens bis zum Potential des Wasserstoffs erfolgt. Thut man in eine mit Schwefelsäure angesäuerte Cuprisulfatlösung, $CuSO_4$, eine Kupferelektrode (ein Platinblech mit Kupfer überzogen), so spielen sich an ihr zwei Reactionen ab. Der in der Schwefelsäure enthaltene Atmosphärensauerstoff, die Schwefelsäure und das Kupfer der Elektrode, setzen sich zu Cuprisulfat und Wasser um. Gleichzeitig wirken das Kupfer und das Cuprisulfat durch Reduction nach dem Schema

$$Cu + Cu'' \rightleftarrows 2\,Cu'$$

auf einander, und so entsteht Cuprosulfat, Cu_2SO_4. Die Cuproionen diffundiren durch die Lösung und setzen sich, so lange dort noch freier Sauerstoff vorhanden ist, zu Cuprisulfat um. Wenn dieser Sauerstoff verschwunden und durch Entfernung des Sauerstoffs aus der umgebenden Luft dafür gesorgt ist, dass neuer Sauerstoff nicht in die Lösung dringt, tritt allmählich zwischen dem Cuprisalz und dem Cuprosalz ein Gleichgewicht ein; überall also wird ebenso viel Kupfer abgeschieden, als es gelöst wird. Der Vorgang kann durch Rühren und Schütteln beschleunigt werden. Wenn jetzt in die Lösung eine Platinelektrode gethan wird, so kann und wird diese Sauerstoff enthalten. Dann werden an ihr unter dem Einfluss dieses Sauerstoffs die Cuproionen wieder in Cuprisulfat verwandelt, das Gleichgewicht ist gestört. Aber in dem Maasse, wie der Platinsauerstoff verbraucht wird, nimmt dieser neue Vorgang ab und zuletzt tritt wieder Gleichgewicht ein. Es zeigt sich dann, dass das Potential der Platinelektrode dem der Kupferelektrode vollständig gleich geworden ist, während es zu Anfang von ihm verschieden war. Der Unterschied zwischen den Potentialen der beiden Elektroden hat allmählich abgenommen und ist zuletzt auf Null gesunken. Herr Fischer hat nachgewiesen, dass die Aenderung nur das Potential der Platinelektrode betrifft, nicht das der Kupferelektrode; jenes Potential nähert sich also allmählich dem der Kupferelektrode, während dieses unverändert bleibt, so dass allerdings von einer Uebertragung des Kupferpotentials auf das Platin mittelst des aus der angegebenen Reaction entstehenden Cuprosulfats gesprochen werden kann.

Folgende Zahlen genügen, um den Vorgang klarzustellen, sie gelten für 17 bis 20° C. Die H_2SO_4 war in der wässerigen Lösung $^1/_1$-normalig, das $CuSO_4$ dagegen $^1/_4$-normalig (siehe Tabelle auf S. 950).

Man sieht, Hg|Cu bleibt unverändert, gleich + 382, Hg|Pt dagegen geht von — 14 allmählich in + 381 über, welches eben das Potential der Kupferelektrode ist.

Der Genannte hat noch eine grosse Zahl von Untersuchungen angestellt, diesen Schluss zu erhärten. Namentlich, indem er das die Uebertragung bewerkstelligende Cuprosalz nicht erst durch Reduction entstehen liess, sondern freihändig der Lösung zuführte, wobei als

solches Salz Cuprochlorid CuCl diente, so dass das zweite Salz dann selbstverständlich Cuprichorid $CuCl_2$ war. Ganz analog wie Kupfer zu Platin, verhielten sich Silber und Quecksilber zu Platin. Auch deren Potential in den betreffenden Argenti- und Argentosalzen sowie Mecuri- und Mercurosalzen ging allmählich auf Platin über. Die drei genannten Metalle werden als edler bezeichnet wie Wasserstoff.

Zeit	Potentiale gegen eine mit $^1/_1$-norm. Schwefelsäure überschüttete Hg-Elektrode, 10^8 Volt		
	Hg | Cu	Hg | Pt	Pt | Cu = Hg | Cu—Hg | Pt
$4^h\ 30^m$	+ 382	— 14	+ 396
42	—	—	—
45	+ 382	+ 105	+ 277
49	+ 382	+ 248	+ 134
5 02	+ 382	+ 286	+ 96
5	+ 383	—	—
15	+ 382	+ 353	+ 29
22	+ 383	+ 370	+ 13
6 55	+ 382	—	—
7 50	+ 382	+ 381	+ 1

Dagegen wurde das Potential des Zinks in der entsprechenden Lösung auf das Platin nur bis zu dem des Wasserstoffs übertragen. Es fiel von einem Anfangswerth + 1,183 Volt an einem Tage auf + 1,320, in zwei Tagen auf + 0,963, in drei Tagen auf + 0,715. Nach fünf Tagen betrug es 0,565 etwa, und auf diesem Werthe blieb es stehen. Amalgamirtes Zink in $^1/_1$-normaligem $ZnSO_4$ gegen Platinschwarz, das mit Wasserstoff gesättigt ist, in der gleichen Lösung, gab als Potentialdifferenz + 0,569, was also mit der obigen Zahl übereinkommt.

Zur Erklärung der Potentialübertragung wird angenommen, dass die Platinelektrode erst als Sauerstoffelektrode wirkt, dann als reine Platinelektrode und weiter als Legirungselektrode. Die Legirung mit dem übertragenden Metall beginnt aber, wenn aller Sauerstoff verschwunden ist und schreitet so lange fort, bis die Elektrode wie das übertragende Metall selbst wirkt. (Ueber Legirungselektroden, S. 985 ff.[1]).

Die zweite Art der Reduction und Oxydation ist die materielle. Sie besteht bei der Reduction in der Veränderung des Sauerstoffgehalts oder Vermehrung des Wasserstoffgehalts des zu reducirenden Stoffes, bei der

[1]) Hierzu die Bemerkung des Herrn Luther, Zeitschr. f. physik. Chem. 52, 626, der vorher ähnliche Untersuchungen mit ähnlichem Erfolg angestellt hat, ibid. 36, 385 (1901).

Oxydation in dem umgekehrten Vorgang. Doch scheinen die materiellen Reductionen und Oxydationen damit keineswegs erschöpft, wie denn die Theorie dieser Verhältnisse auf nicht viel mehr als auf Vermuthungen beruht, während die Erfahrung über ein sehr reiches Material von Einzelangaben verfügt. Bis jetzt die noch am besten den Thatsachen sich fügende Theorie hat Herr Nernst gegeben, sie wird nicht für alle Fälle zutreffen, aber doch wohl für sehr viele.

Ehe ich auf diese Theorie eingehe, führe ich die merkwürdigen, aber nicht ganz unbestrittenen Untersuchungen des Herrn Bancroft[1]) an. Der Genannte bildete eine Reductionselektrode und eine Oxydationselektrode und verband diese Elektroden durch eine neutrale Kochsalzlösung. Er erhielt so ein Reductions-Oxydationselement. Die Vorgänge auf beiden Seiten des Elements waren also wesentlich entgegengesetzter Art.

Um die gleich zu erwähnenden Sätze bewahrheiten zu können und weil die Zahlen auch sonst von Bedeutung sind, theile ich aus der sehr umfangreichen Tabelle des Genannten die Hauptergebnisse mit. Die Zahlen sind Volt, die Temperatur betrug wohl 25° C., die Concentration gegen $^1/_5$ Grammmolekel im Liter (bei Kaliumpermanganat nur $^1/_{10}$, bei den wenig löslichen Salzen bis zur Sättigung).

Tabelle siehe S. 952.

Bezeichnet X_K ein Oxydationsmittel, Y_K ein Reductionsmittel und ist $P_{Y_K} - P_{X_K}$ ihre Potentialdifferenz gegen einander, so leitet der Genannte aus diesen Angaben ab, dass die Differenz der elektromotorischen Kräfte zweier Oxydationsmittel gegen ein Reductionsmittel immer den gleichen Betrag hat, um welches Reductionsmittel es sich auch handelt. Es war also beispielsweise:

$$18) \quad \overline{P_{Y_1} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_1}} = \overline{P_{Y_1} - P_{X_2}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_2}} = \overline{P_{Y_1} - P_{X_3}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_3}} = \ldots.$$

Das gleiche Gesetz galt für die Reductionsmittel mit Bezug auf die Oxydationsmittel. Also

$$18') \quad \overline{P_{Y_1} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_1} - P_{X_2}} = \overline{P_{Y_2} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_2} - P_{X_2}} = \overline{P_{Y_3} - P_{X_1}} - \overline{P_{Y_3} - P_{X_2}} = \ldots.$$

Koppelt man also zwei Elemente mit gleichem Oxydationsmittel, so ist die elektromotorische Kraft beider unabhängig vom Reductionsmittel. Koppelt man solche mit gleichem Reductionsmittel, so findet Unabhängigkeit statt vom Oxydationsmittel.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 387 (1892).

Reductionsmittel	Oxydationsmittel									
	K.-Permanganat + H_2SO_4	Cl_2 + KCl	MnO_2 + HCl	Br_2 + KBr	Br_2 + KHO	$H_2Cr_2O_7$	Cl_2 + KHO	$K_2Cr_2O_7$	Ferrocyankalium	J_2 + KJ
Sn_2Cl_2 + KHO	2,061	1,969	1,931	1,723	1,667	1,618	1,486	1,366	1,285	1,190
Schwefelnatrium	1,855	1,758	1,721	1,519	1,486	1,405	1,278	1,154	1,071	0,981
Hydroxylamin + KHO	—	1,725	—	1,480	—	—	—	1,120	1,039	—
Chromacetat + KHO	—	1,696	—	1,454	—	—	—	1,094	—	—
Pyrogallol + KHO	1,680	1,590	1,546	1,348	1,316	1,233	—	0,984	0,901	0,808
Hydrochinon + KHO	1,531	—	—	—	1,165	—	—	0,828	0,745	—
Schützenbergerlösung	1,485	1,386	1,348	1,143	1,115	—	—	0,783	0,702	—
KFe-Oxalür	—	1,379	—	—	—	—	—	0,775	0,692	—
Ferrocyankalium	—	1,190	—	0,948	0,925	—	—	0,589	—	—
Jod + KHO	—	1,178	—	0,934	0,905	—	—	0,572	0,494	—
$SnCl_2$ + HCl	1,265	1,171	1,129	0,928	0,900	0,819	0,688	0,566	0,486	0,392
Arsenigsaures Kalium	1,256	1,160	1,122	0,918	0,889	0,809	0,679	0,556	0,478	0,383
NaH_2PO_2	—	1,152	—	—	0,879	—	—	0,545	—	—
Cu_2Cl_2	1,203	1,104	—	0,865	0,836	—	—	0,503	—	—
$Na_2S_2O_3$	1,189	1,088	—	0,846	0,820	0,736	0,607	0,487	0,407	0,311
Na_2SO_3	1,181	1,082	1,043	0,839	0,812	0,729	0,601	0,478	0,399	0,304
Na_2HPO_3	—	1,076	—	—	0,802	—	—	0,469	0,390	—
Fe_2SO_4, neutral	1,129	—	—	—	0,764	—	—	0,428	—	—
Hydroxylamin + HCl	—	1,028	—	0,786	—	—	—	0,425	0,345	—
$NaHSO_3$	1,100	1,001	0,962	0,758	0,738	0,651	0,524	0,400	0,318	0,225
H_2SO_3	1,044	0,946	—	0,705	0,679	0,596	0,469	0,345	0,263	0,171
$FeSO_4 + H_2SO_4$	0,968	0,875	—	0,688	0,602	—	–	0,268	0,191	0,092

Und diese Regeln hat der Genannte an 24 Reductions- und 17 Oxydationsmitteln erprobt.

Der Strom geht durch die Flüssigkeit vom Reductionsmittel zum Oxydationsmittel. Nach Herrn Ostwald soll die Einwirkung der an den Elektroden angrenzenden Substanzen „unabhängig sein von der Natur und Zusammensetzung der Flüssigkeiten, mittelst deren die Leitung hergestellt wird". Das hat Herr Bancroft bestätigt, eine Combination

$$Pt(R)\,NaCl\,.\,Hg_2Cl_2\,.\,Hg\,.\,Hg_2Cl_2\,.\,NaCl(O)\,Pt,$$

wo (R) das Reductionsmittel, (O) das Oxydationsmittel bedeutet, ergab die gleiche Kraft wie

$$Pt(R)\,NaCl\,.\,(O)\,Pt.$$

Die Zwischenschaltung von $H_2Cl_2\,.\,Hg\,.\,Hg_2Cl_2$ war also unwirksam. Der Genannte kommt zu folgenden Ergebnissen:

1. Die elektromotorische Kraft der Oxydations-Reductionsketten ist eine additive Eigenschaft.

2. Sie ist innerhalb weiter Grenzen von der Concentration unabhängig.

3. Ebenfalls ist sie unabhängig von der Natur der Elektroden, so lange diese nicht angegriffen werden.

4. Weiter ist sie unabhängig von der Natur des Schliessungsbogens.

5. Eine freie Säure ist ein stärkeres Oxydationsmittel als das entsprechende Salz. Das Gegentheil gilt für die Reductionsmittel.

6. Indifferente Ionen haben im Allgemeinen keine Einwirkung.

Wir kommen auf die Bedeutung dieser Regeln zurück.

Die Theorie des Herrn Nernst führt die Oxydations- und Reductionsketten auf Gasketten zurück. Wir haben uns also erst mit diesen zu beschäftigen.

Bei einer Gaskette einfachster Art tauchen zwei gleiche unangreifbare und mit Gasen geschwängerte oder beladene Elektroden in ein binäres Elektrolyt. Der der Beobachtung zugänglichste Fall ist, wenn die Gase der Elektroden mit den betreffenden Ionen des Elektrolyts völlig übereinstimmen oder durch einfache Vorgänge in diese Ionen übergeführt werden. Wir bekommen dann an jeder Elektrode einen Strom von Ionen aus der Elektrode in das Elektrolyt hinein und einen solchen aus dem Elektrolyt zu der Elektrode hin. Daraus schon ersieht man, dass die Verhältnisse hier ganz so sind, wie die früher (S. 945) bei den Reductions- oder Oxydationsvorgängen mittelst Ladungsänderung geschilderten. Es werden also auch die früheren Formeln hier zutreffen. Wenn c' die Concentration des Gases einer Elektrode in dieser Elektrode bedeutet, c diejenige des entsprechenden Ion im

Elektrolyt an dieser Elektrode, wird man also als Ausdruck für das Potential an dieser Elektrode haben:

$$19) \qquad P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} log \frac{c'^{n'}}{c^n}$$

und P_1 wird von Temperatur, Druck, geleisteten Arbeiten, Umwandlungsarbeiten, Natur der Elektrode und des Elektrolyts u. s. f. abhängen. Wenn die Molekeln des Gases in der Elektrode gleiche Atomicität besitzen, wie die Ionen im Elektrolyt, muss $n' = n$ sein, da es sich ja um chemisch gleiche Stoffe handelt. Sind sie aber andere Complexe als die Ionen des Elektrolyts und bezeichnen ν', ν die Grade der Polymerisation, so haben wir jedenfalls:

$$20) \qquad \frac{n'}{n} = \frac{\nu\varepsilon}{\nu'\varepsilon'},$$

woselbst ε', ε die Werthigkeiten der Gasmolekeln und der Ionen sind, beide einatomig (nicht polymerisirt) gedacht, also

$$21) \qquad P = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' log \frac{c'}{c^{\frac{\nu'}{\nu}\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}}.$$

Die Concentrationen beziehen sich auf die Molekeln in demjenigen Zustande, in dem sie sich in der betreffenden Elektrode und dem Elektrolyt befinden.

Für ein ganzes Element haben wir als elektromotorische Kraft die Differenz zweier solcher Ausdrücke.

Hiernach kann man entweder Gaselemente der bezeichneten Art, wie Reductions- und Oxydationselemente, mittelst Ladungsänderung behandeln oder umgekehrt diese Elemente wie Gaselemente jener Art.

Wir nehmen erst Gasketten mit zu beiden Seiten gleichen Gasen. Dann müssen die Gase entweder in den Elektroden, oder in dem Elektrolyt verschieden concentrirt sein. Das giebt zwei Fälle.

Es finde Verschiedenheit der Concentration in den Elektroden statt. Dann tauchen zwei gleiche, mit dem gleichen Gas, aber in verschiedener Weise beladene Elektroden in ein überall gleich concentrirtes Elektrolyt. Die Formel 21) zweimal angewendet, giebt hiernach als elektromotorische Kraft eines solchen Elements:

$$22) \qquad P = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' log \frac{c''}{c'}.$$

wobei c'' sich auf die eine, c' auf die andere Elektrode bezieht. Für $c'' = c'$ wird $P = P_2 - P_1$, und da alsdann im Element völlige Gleichartigkeit herrscht, muss $P = 0$ sein. Das giebt $P_2 - P_1 = 0$. Somit wird

23) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \log \frac{c''}{c'}$$

unabhängig vom Elektrolyt, also z. B. für Wasserstoffelektroden mit H_2 als Gas:

23') $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c''}{c'}.$$

Zweitens sei das Gas umgekehrt in den Elektroden in gleicher Concentration vorhanden. Die Elektroden sollen aber in verschieden concentrirten Lösungen des gleichen Elektrolyts tauchen. Für diesen Fall hat man nach 21):

24) $$P = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \frac{c_1^{\frac{\nu'}{\nu}\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}}{c_2^{\frac{\nu'}{\nu}\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}} = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n \log \frac{c_1}{c_2}$$

und da wieder $P_2 - P_1 = 0$ sein muss:

25) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Für einatomige Ionen ist $n = \frac{1}{\varepsilon}$ zu setzen und

25') $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

c_1, c_2 sind die Concentrationen des betreffenden, mit der Ladung der Elektroden chemisch gleichartigen Ion in den beiden Lösungen, wofür man bei starken binären Elektrolyten und hohen Verdünnungen auch die ursprüngliche Concentration der Elektrolyte selbst setzen darf.

Muss man in letzterem Falle auch der Ueberführung Rechnung tragen, da es sich um eine Concentrationskette mit solcher Ueberführung handelt, so wird für ein Kationelement [S. 914, Gleichung 16)]:

26) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{2l'}{l' + l'} \log \frac{c_1}{c_2}.$$

Die einfachste Formel, die unter 23'), hat Herr Czepinski[1]) geprüft. Das Elektrolyt war mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (0,1 H_2SO_4 im Liter). Die Temperatur betrug 24° C. Die eine Elektrode war mit reinem Wasserstoff gesättigt, die andere mit einem Gemisch von Wasserstoff und dem elektromotorisch hier indifferenten Grubengas, in diesem Gemisch war der Wasserstoff mit verschiedenem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 1 (1902).

Procentgehalt vertreten, wonach sich die Concentration dieses Wasserstoffs in der Elektrode richtet. Es fand sich:

Procente H_2 im Gemisch	P in Volt		
	beobachtet	berechnet	Differenz
1	0,0634	0,0589	+ 0,0045
2	0,0512	0,0500	+ 0,0012
4	0,0411	0,0411	0,0000
11	0,0287	0,0283	— 0,0004

Die Uebereinstimmung der berechneten Werthe mit den beobachteten ist ganz gut. Aber der Gang der Differenzen ist systematisch. Ein Theil dieser Differenzen mag auf Fortlassung der Grösse $P_2 - P_1$ beruhen, so dass die Formel 22) zutreffender wäre. Die Formeln unter 24) bis 25) thun dar, dass die elektromotorische Kraft steigt mit fallender Concentration der Ionen des Elektrolyts.

Für die Formel 25′) bezw. 26) liegen Prüfungen durch Herrn Smale[1]) vor. Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse, weil neben den Uebereinstimmungen mit der Theorie auch die Abweichungen von der Theorie hervortreten sollen. Die Temperatur war 17° C.

Siehe Tabelle auf S. 957.

In einzelnen Fällen ist die Abweichung der berechneten Zahlen von den beobachteten systematisch, im Ganzen jedoch kann die Uebereinstimmung mit der Erfahrung als gut bezeichnet werden. Uebrigens war die von der concentrirteren Lösung umgebene Elektrode stets positiv der anderen gegenüber.

Für Ketten mit verschiedenen Gasen bedarf es einer Kenntniss des Verhaltens der einzelnen Elektroden und der Gase in ihnen.

Die einfachste Annahme über den Zustand der Gase in den Elektroden ist die, dass sie daselbst die Constitution der freien Gase haben, also Wasserstoff als H_2, Chlor als Cl_2, Sauerstoff als O_2, u. s. f. besteht. Die Ionen in den Elektrolyten sind dagegen einatomig vorhanden als $H^{\cdot}$, Cl', O'' u. s. f. Wir haben dann $n = 1$, $\nu' = 2$.

Mit einwertigen Ionen, wie Wasserstoff und Chlor, Brom u. s. f., wird $\nu = 1$, $\varepsilon' = 1$, $\varepsilon = 1$, also $n' = {}^1/_2$. Demnach werden die Gleichungen für Elemente mit einer Lösung und mit Ionen, die den Elektrodengasen gleichgeartet sind, von der Art:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **14**, 577 (1894) mit Berichtigung der Theorie **16**, 582 (1895). Unzutreffend ist auch die zweite Formel auf S. 610, wonach sich die Beurtheilung der darauffolgenden Tabelle richten muss. Die Untersuchung ist gleichwohl eine der werthvollsten.

Kette und Zusammensetzung		Elektromotorische Kraft, 10^4 Volt		
c_1	c_2	beob.	ber.	Differenz
H | HCl | HCl | H				
1 n	0,1 n	186	172	+ 14
1 n	0,01 n	338	367	— 29
1 n	0,001 n	549	558	— 9
0,1 n	0,01 n	170	188	— 18
0,1 n	0,001 n	359	379	— 20
0,01 n	0,001 n	210	191	+ 21
H | H_2SO_4 | H_2SO_4 | H				
1 n	0,1 n	108	84	+ 24
1 n	0,01 n	172	161	+ 11
1 n	0,001 n	259	244	+ 15
0,1 n	0,01 n	97	77	+ 20
0,1 n	0,001 n	172	160	+ 12
0,01 n	0,001 n	81	83	— 2
H | $H_2C_4O_2$ | $H_2C_4O_2$ | H				
1 n	0,1 n	41	32	+ 9
1 n	0,01 n	126	86	+ 40
1 n	0,001 n	148	135	+ 13
0,1 n	0,01 n	41	46	— 5
0,1 n	0,001 n	106	95	+ 11
0,01 n	0,001 n	48	49	— 1
H | H_3PO_4 | H_3PO_4 | H				
1 n	0,1 n	57	62	— 5
1 n	0,01 n	113	92	+ 21
0,1 n	0,01 n	69	58	+ 11
H | HBr | HBr | H				
1 n	0,1 n	194	198	— 4
1 n	0,01 n	367	400	— 33
1 n	0,001 n	606	607	— 1
0,1 n	0,01 n	192	203	— 11
0,1 n	0,001 n	409	414	— 5
0,01 n	0,001 n	186	207	— 21

27) $$P_H = P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{H_2}}{c^2_{H\cdot}}$$ (bei Wasserstoffelektroden),

28) $$P_{Cl} = P_2 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{c_{Cl_2}}{c^2_{Cl'}}$$ (bei Chlorelektroden).

Für Ketten mit gleich beladenen Elektroden hätte man:

27') $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{(c^2_{H\cdot})_2}{(c^2_{H\cdot})_1},$$

28') $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{(c^s_{Cl'})_2}{(c^s_{Cl'})_1},$$

was der Gleichung 25') entspricht.

Gleiche Formeln würden also auch gelten für andere Halogene als Cl.

Aus den Beziehungen unter 27) und 28) folgt, dass, da die Concentrationen der zusammengehörigen Ionen parallel gehen, P_H und P_{Cl} mit der Concentration des Elektrolyts HCl zugleich wachsen und abnehmen müssen. Die Versuche des Herrn Smale[1]) bestätigen dieses Verhalten. Sie ergaben bei 17° C.:

Concentration der Lösung	Elektromotorische Kraft	
	Wasserstoff-Elektrode	Chlor-Elektrode
1 n	0,288	1,071
0,1 n	0,343	1,129
0,01 n	0,403	1,144
0,001 n	0,456	1,175

Beide Kräfte wachsen mit steigender Verdünnung, in der That nimmt ja auch die Concentration der Ionen entsprechend ab.

Wenn man die Differenzen gegen die Kraft in einer Normallösung bildet, so sollte man, da die Concentrationen gegen diese Lösung im Verhältniss von $\frac{1}{10}, \frac{1}{100}, \frac{1}{1000}$ stehen, und für Briggische Logarithmen $\frac{\overline{R}\vartheta}{2e} = 0{,}029$ wird, als theoretische Differenzen erhalten [Gleichungen 27), 28)]:

0,058 0,116 0,176.

Thatsächlich findet man aus den obigen Zahlen durch Subtractionen:

0,055 0,115 0,168 für die Wasserstoffelektrode,
0,058 0,073 0,104 „ „ Chlorelektrode.

Die Zahlen für die Wasserstoffelektrode stehen in Einklang mit denen der Theorie, die für die Chlorelektrode aber weichen nicht unerheblich von denen der Theorie ab.

Für die ganze elektromotorische Kraft eines Chlorwasserstoffelements haben wir:

29) $$P = P_1 + P_2 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{c_{H_2} c_{Cl_2}}{c^s_H \cdot c^s_{Cl'}}.$$

[1]) l. c., S. 956.

Benutzt man immer die gleichen Elektroden, aber verschieden concentrirte Lösungen, so wird hiernach:

$$30) \qquad P = P_0 - 2\frac{\overline{R}\vartheta}{e} log\, c_{H^\cdot} = P_0 - 2\frac{\overline{R}\vartheta}{e} log\, c_{Cl'}.$$

Aus den Leitfähigkeiten mit der Arrhenius'schen Formel berechnet, hat man für die Concentration von $H^\cdot$ oder Cl' bei den oben angegebenen Normalitäten:

$10^3 (N_{HCl})$:	1	0,1	0,01	0,001
$c_{H^\cdot} = c_{Cl'}$:	0,78	0,091	0,0066	0,00098

Legt man den ersten Werth von P zu Grunde, so würde folgen:

$$1{,}359 = P_0 - 0{,}116\ log_{10}\ 0{,}78,$$

also $P_0 = 1{,}359 + 0{,}012 = 1{,}371$. Damit ergäbe sich dann:

$10^3 (N_{HCl})$:		1	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$
P	beob.:	1,359	1,472	1,547	1,631
	ber.:	1,359	1,492	1,624	1,720
	Diff.:	—	+ 0,020	+ 0,077	+ 0,089

Die Abweichungen sind systematisch und wachsen mit steigender Verdünnung. Entsprechende Beobachtungen liegen von Herrn E. Müller[1]) vor, sie sind bei 25° C. ausgeführt und ergaben:

$10^3 (N_{HCl})$:		1	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{100}$	$\frac{1}{1000}$
P	beob.:	1,366	1,485	1,546	1,587
	ber.[2]):	1,366	1,501	1,637	1,736
	Diff.:	—	+ 0,016	+ 0,091	+ 0,149

Die Abweichungen zwischen Beobachtung und Berechnung laufen in der gleichen Richtung wie bei Herrn Smale. P_0 findet sich zu 1,378.

Die Ursache für diese Abweichungen wird von den Genannten in der Einwirkung des Chlorgases auf das Wasser gesucht. Nach Herrn Jakowkin (S. 970) soll die Reaction bestehen:

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^\cdot + Cl' + HClO.$$

Wäre diese Hydrolyse für alle Concentrationen des Elektrolyts die gleiche, so würde sich in der Formel nichts ändern, da ja die Chlor- und Wasserstoffionen in gleicher Weise zunehmen und diese Zunahme auch bei den Leitfähigkeitsbestimmungen stattfindet. Wenn aber die Hydrolyse von der Concentration abhängt, ist die Grösse c_{Cl_2} variabel und man kann nicht mehr zur Gleichung 30) übergehen, sondern muss bei Gleichung 29) stehen bleiben. Herr Müller fasst die Verhältnisse

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **40**, 158 (1902). — [2]) Herr Müller giebt andere berechnete Zahlen an, es scheint ein Zeichenversehen vorgefallen zu sein.

etwas anders auf, ich gehe aber auf diese Angelegenheit nicht weiter ein, da wir später ein ganz entsprechendes Beispiel noch eingehend zu behandeln haben (S. 969 ff.).

Schwieriger sind die Fälle, in denen ein Elektrodengas auch in der Art nicht mit dem betreffenden Ion des Elektrolyts übereinstimmt. Elemente mit Wasser als Elektrolyt bieten hierfür ein Beispiel. An der Anode ist das Ion HO, welches als solches überhaupt nicht bekannt ist. Das Gas der Anode aber besteht als O_2. Es ginge also O_2 aus der Anode in die Lösung und ginge dort durch Verbindung mit Wasserstoff in 2 HO über. Zunächst haben wir:

31) $$P_{O_2} = \overline{P} + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \log \frac{c_{O_2}}{c_{HO'}^{\frac{\nu'}{\nu}\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}}.$$

Da die O-Molekeln zweiwerthig sind gegenüber den HO-Molekeln, ist $\varepsilon' = 2$, $\varepsilon = 1$, ausserdem ist $\nu = 1$, $\nu' = 2$, also $n' = \frac{1}{4}$ zu setzen. Wir bekommen also, um die frühere Form unter 26) oder 27) beizubehalten:

32) $$P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log \frac{\sqrt{c_{O_2}}}{c_{HO'}^2}.$$

Nun ist die Zahl der Hydroxylionen an sich so gross, wie diejenige der Wasserstoffionen. Ferner gehen die Sauerstoffmolekeln der Elektrode in der Lösung in Hydroxylionen über durch Verbindung mit den auf der Anodenseite vorhandenen Wasserstoffionen. Nehmen wir an, dass die Vorgänge sich so langsam abspielen, dass auf der Anodenseite zwischen den Hydroxylionen und Wasserstoffionen immer Gleichgewicht besteht, so hat man nach der Dissociationstheorie:

33) $$c_{HO'} c_{H'} = c_{H_2O} C',$$

also, indem man c_{H_2O} als unveränderlich ansieht und mit C eine Function nur von Temperatur und Druck bezeichnet,

34) $$c_{HO'} = \frac{C}{c_{H'}}.$$

Hiernach wird:

35) $$P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} \log (\sqrt{c_{O_2}}\, c_{H'}^2).$$

Die Formel gilt auch für (mit H_2SO_4, H_3PO_4 u. s. f.) angesäuertes Wasser, nur muss die Ansäuerung schwach sein, da c_{H_2O} als Constante angesehen ist.

Das Potential eines angesäuerten Gaselements mit Wasserstoff- und Sauerstoffelektroden fände sich so zu

36) $$P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log\,(c_{H_2}\sqrt{c_{O_2}}),$$

ein merkwürdiger Ausdruck, da die Concentration der Ionen im Elektrolyt entfallen und nur die der Molekeln in den Elektroden geblieben ist. Das rührt aber davon her, dass zwischen den Ionen an der Anode beständiges Gleichgewicht vorausgesetzt und ausserdem c_{H_2O} als constant angesehen ist; letzteres bedeutet, dass H_2O in solcher Ueberfülle besteht, dass die entladenen Ionen immer wieder in gleicher Weise ersetzt werden.

Auf andere Theorien der Gasketten kommen wir im nächsten Abschnitt zurück, sie sind wie die oben nach Herrn Nernst und Jahn gegebenen problematisch genug. Die Bestätigung durch die Erfahrung ist wesentlich eine qualitative.

Zur Vergleichung der Theorie mit der Erfahrung müssen wir, um die Grösse P_0 zu eliminiren, Elemente koppeln. Wir benutzen wieder die Untersuchungen des Herrn Smale (S. 956). Zwei Wasserstoff-, Sauerstoffelektroden tauchen in verschiedene Elektrolyte. Wir heben zunächst die Ergebnisse mit einem Elektrolyt hervor, Chlorwasserstoff. Zwei Elektroden mit diesem Elektrolyt waren gegen einander geschaltet. Die eine Elektrode war so eine Wasserstoffelektrode, die andere eine Sauerstoffelektrode. Man hätte nach Gleich. 27) und Gleich. 35):

37) $$P_{(H)_2} - P_{(H)_1} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{(c_{H^+}{}^2)_1}{(c_{H^+}{}^2)_2} = P_{(O_2)_2} - P_{(O_2)_1}.$$

Die Ergebnisse sind, indem die $(c_H)_2$ und $(c_H)_1$ als in gleicher Weise proportional der Concentration der Elektrolyte angesehen und die Kräfte gegen diejenigen in einer Normallösung gebildet werden:

Concentration $10^3\,\eta$	Potentialdifferenz gegen Elektrode in Normallösung		
	berechnet	beobachtet	
		H_2-Elektrode	O_2-Elektrode
5	— 0,041	— 0,045	— 0,147
4	— 0,035	— 0,035	— 0,122
3	— 0,028	— 0,028	— 0,079
2	— 0,017	— 0,018	— 0,055
1	—	—	—
0,1	+ 0,058	+ 0,015	+ 0,103
0,01	+ 0,116	+ 0,074	+ 0,080
0,001	+ 0,174	+ 0,121	+ 0,054
0,0005	+ 0,191	+ 0,152	+ 0,048
0,00025	+ 0,209	+ 0,180	+ 0,021

Die Zahlen für die Wasserstoffelektrode stimmen auch hier mit den berechneten ganz gut überein, und — was bemerkenswerth ist — in dieser Reihe für die höheren Concentrationen sogar besser als für die niederen. Die Zahlen für die Sauerstoffelektrode aber weichen von den berechneten sehr erheblich ab. Für die niederen Concentrationen ist nicht einmal der Gang gewahrt. Für die Sauerstoffelektrode trifft also die Formel hier nicht zu, und das kann auch nicht Wunder nehmen. Ich gebe noch einige Zahlen für Wasserstoff, aus denen erhellt, dass auch hier die Formel unter 37) nicht immer genügt.

Concentration $10^3\,\eta$	Elektrolyt								
	H_2SO_4	H_3PO_4	$C_2H_4O_2$	$C_2H_3ClO_2$	NaHO	KHO	NH_3	Na_2SO_4	KCl
	Potentialdifferenz gegen Elektrode in Normallösung								
0,1	+ 0,042	+ 0,020	+ 0,020	+ 0,032	— 0,037	— 0,026	— 0,015	+ 0,023	+ 0,018
0,01	+ 0,069	+ 0,041	+ 0,052	+ 0,062	— 0,067	— 0,062	— 0,040	+ 0,039	+ 0,03[illegible]
0,001	+ 0,075	+ 0,062	+ 0,078	+ 0,097	— 0,102	— 0,099	— 0,048	+ 0,048	+ 0,05[illegible]

In der That, selbst für die Wasserstoffelektrode stimmen die beobachteten Differenzen vielfach nicht einmal dem Sinne und Gange nach mit den berechneten Differenzen, die ja nach den früheren Angaben lauten müssen:

$$+ 0{,}058, \quad + 0{,}116, \quad + 0{,}174,$$

überein. Und wo der Sinn und Gang der gleiche ist wie bei den berechneten Zahlen, liegen sämmtliche Zahlen in der Grösse unterhalb der berechneten. Also sind die Untersuchungen Smale's der Theorie nicht günstig. Und man kann sich auch nicht immer darauf berufen, dass bei der Anwendung der Formeln statt der Concentrationen der Ionen die der Elektrolyte gesetzt ist. Denn beispielsweise sind die Laugen NaHO und KOH sehr starke Elektrolyte, für die man mit dem gleichen Recht jene Substitution machen darf wie für HCl. Und gerade bei ihnen ist die Abweichung der beobachteten Zahlen von den berechneten am stärksten.

Für Brom- und Jodwasserstoff liegen Beobachtungen in Normallösungen nicht vor. Beziehen wir hier die Differenzen auf das Potential in einer $^1/_{10}$-Normallösung, so hat man:

Concentration $10^3\,\eta$	Elektrolyt		
	HBr	HJ	
	Potentialdifferenz gegen $^1/_{10}$-Normallösung		
	beobachtet	beobachtet	berechnet
0,01	+ 0,053	+ 0,054	+ 0,058
0,001	+ 0,097	+ 0,104	+ 0,116
0,002	+ 0,106	+ 0,111	+ 0,099
0,004	+ 0,112	+ 0,118	+ 0,081

Am besten also noch stimmt die Theorie mit der Erfahrung in den Halogensäuren.

Die Formeln thun dar, dass die elektromotorische Kraft einer Gaselektrode steigt mit fallender Concentration der Ionen des Elektrolyts.

Indessen liegen die Verhältnisse nicht sehr einfach. Die Concentration der Ionen kann sich nämlich aus zwei Ursachen ändern, einmal, weil die Concentration des Elektrolyts selbst zu variiren vermag, dann aber, weil auch die Dissociation des Elektrolyts von der Concentration abhängt. Aus ersterem Grunde könnte die Concentration der Ionen mit steigender Concentration des Elektrolyts auch steigen, aus letzterem Grunde würde sie in der Regel fallen. Wenn die Vorgänge in den Elementen nur durch Gleichgewichte gehen sollten, welche sich nach den Regeln der Dissociationstheorie richten, so würde freilich die Concentration der Ionen mit steigender Concentration des Elektrolyts insgesammt nur steigen können. Alsdann würde bei constanter Concentration der Gase in den Elektroden, die elektromotorische Kraft mit wachsender Concentration des Elektrolyts fallen müssen. Die Vorgänge brauchen aber nicht durch Gleichgewichte zu gehen, und es ist wohl möglich, dass der eine Grund dem anderen entgegen wirkt und trotz wachsender Concentration des Elektrolyts fallende Concentration der Ionen eintritt. Dazu kommt, dass ja die thatsächlichen Ionenconcentrationen gar nicht allein von der Zersetzung im Elektrolyt abhängen, sondern auch von derjenigen der Elektroden. Nach alledem wird man hinsichtlich des Ganges der elektromotorischen Kräfte mit der Concentration alle Vorkommnisse erwarten dürfen und nur ex post einige Vermuthungen über die Ursache für diesen Gang äussern können.

In der That weisen die Erfahrungen auch für diesen Gang grosse Verschiedenheiten auf je nach der Elektrode und je nach dem Elektrolyt. Eingehende Untersuchungen hierüber verdanken wir abermals Herrn Smale[1]). Sie erstreckten sich auf Wasserstoff-, Sauerstoff- und Chlorelektroden. Als Elektrolyte dienten wässerige Lösungen von Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Chloressigsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoff, Natronlauge, Kalilauge, Ammoniak, Natriumsulfat, Chlorkalium. Die Temperatur betrug etwa 17° C., die Concentrationen gingen von $10^3\eta = 1$ bis $10^3\eta = 0{,}001$, bei den Versuchen in Salzsäure von $10^3\eta = 5$ bis $10^3\eta = 0{,}000\,25$.

Am regelmässigsten verhielt sich die Wasserstoffelektrode. In allen untersuchten Säuren und Salzen stieg die elektromotorische Kraft mit wachsender Verdünnung des Elektrolyts, in allen Laugen fiel sie. Die Sauerstoffelektrode verhielt sich fast entgegengesetzt, doch nicht immer. In einigen Säuren fiel ihr Potential mit wachsender Verdünnung, so in Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chloressigsäure, in anderen jedoch stieg es, so in Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoff. In den Laugen stieg es

[1]) l. c., vergl. S. 956.

Dass jedoch hier das Urtheil mit Vorsicht gefällt werden muss, zeigt das Verhalten der Elektrode in Salzsäure, wo bis zu höheren Concentrationen beobachtet ist. Von der Concentration $10^3 \eta = 5$ bis zu der $10^3 \eta = 0{,}1$ steigt das Potential der Elektrode, nachher fällt es, während das Potential der Wasserstoffelektrode ständig steigt. Steigen und Fallen des Potentials der Sauerstoffelektrode ist auch angedeutet in Essigsäure und Chlorkalium (während in Chlornatrium Fallen stattfindet). Die Verhältnisse liegen also für die Sauerstoffelektrode nicht sehr einfach. Für Chlorelektroden ist nur eine Versuchsreihe in einem Elektrolyt vorhanden, in Salzsäure, das Potential steigt mit wachsender Verdünnung wie das des Wasserstoffs. Ich lasse nun zur Kennzeichnung einige Zahlen folgen. Es muss hervorgehoben werden, dass alle Zahlen nur relative Bedeutung haben, nämlich den Gang darzuthun. Zu wie verschiedenen absoluten Werthen man für die Potentiale von Gaselektroden gelangen kann und gelangt ist, zeigt das vorliegende Material und der grosse Einfluss, den die verschiedensten Umstände, selbst Art der Belichtung, auf dieses Potential haben. Es sei insbesondere auf die Arbeiten des Herrn Bose[1]) hierüber verwiesen.

Zunächst die grössere Versuchsreihe in Salzsäure, der die aus einer anderen Versuchsreihe ermittelten Zahlen für die Chlorelektrode beigefügt sind.

Concentration $10^3 \eta$	Elektromotorische Kraft		
	Wasserstoffelektrode	Sauerstoffelektrode	Chlorelektrode
5	0,272	0,415	—
4	0,282	0,440	—
3	0,289	0,483	—
2	0,299	0,507	—
1	0,317	0,562	1,071
0,1	0,332	0,665	1,129
0,01	0,391	0,642	1,144
0,001	0,438	0,616	1,175
0,0005	0,469	0,610	—
0,00025	0,497	0,583	—

Sodann für Schwefelsäure, Laugen und Salze.

Siehe Tabelle auf S. 965.

Die Zahlen entsprechen, wie man sieht, den im Text gemachten Angaben und erschöpfen alle vorgekommenen Fälle des Ganges.

Herr Smale hat noch einige andere Untersuchungen angestellt, namentlich über den Einfluss der Grösse der Elektroden. Er fand

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, 730 (1900) und **38**, 9 und zusammen mit Herrn Kochan S. 28 (1901).

Concentration $10^3\,\eta$	Elektrolyte									
	H_2SO_4		NHO		NH_3		Na_2SO_4		KCl	
	Elektromotorische Kraft									
	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.	H_2-El.	O_2-El.
1	0,321	0,752	1,052	0,038	0,937	0,020	0,524	0,541	0,532	0,489
0,1	0,363	0,706	1,015	0,074	0,922	0,054	0,547	0,527	0,550	0,523
0,01	0,390	0,688	0,985	0,102	0,897	0,072	0,563	0,506	0,562	0,504
0,001	0,396	0,674	0,950	0,135	0,889	0,090	0,572	0,497	0,589	0,487

diesen Einfluss für das Wasserstoffpotential verschwindend, für das Sauerstoffpotential aber sehr erheblich. Das Elektrolyt war Schwefelsäure.

Grösse der Elektroden	Elektromotorische Kraft	
	Wasserstoffelektrode	Sauerstoffelektrode
0,2 × 30 mm	0,323	0,410
2 × 30 „	0,317	0,699
7 × 30 „	0,317	0,745
10 × 30 „	0,317	0,744

Bei Wasserstoff-Sauerstoffelementen sahen wir, dass, wenn die Lösung so geartet ist, dass die Vorgänge in ihr auf Bewegungen von Wasserstoff- und Hydroxylionen zurückgeführt werden können, die elektromotorische Kraft unabhängig sein sollte von dem Elektrolyt. Dieses hat Smale für einige Hauptfälle bestätigt. Er findet

Concentration $10^3\,\eta$	Elektrolyt			
	H_2SO_4	H_3PO_4	KHO	NaHO
	Elektromotorische Kraft			
1	1,074	1,068	1,089	1,091
0,1	1,070	1,074	1,088	1,098
0,01	1,073	1,075	1,088	1,095
0,001	1,074	1,072	1,084	1,093

Mit Elektrolyten, bei welchen die obige Zurückführung nicht zulässig ist, kann man selbstverständlich ganz andere elektromotorische Kräfte erhalten. Das zeigt sich auch in den Untersuchungen des Herrn Smale. So beträgt die Kraft bei Jodwasserstoff als Elektrolyt für $10^3\,\eta = 0{,}1$ nur 0,594. Indessen giebt es doch auch Fälle, in denen fast die gleiche elektromotorische Kraft gefunden ist wie mit den Elektrolyten, für

welche die Regel gelten soll. Hierher gehören Chloressigsäure, Natriumsulfat und Chlorkalium. Ueberhaupt aber tritt die Unabhängigkeit von dem Elektrolyt um so schärfer hervor, je verdünnter letzteres ist. Das steht zu erwarten, da dann das Lösungsmittel mehr und mehr an Bedeutung gewinnt.

Die Unabhängigkeit vom Elektrolyt hat zur Folge, dass auch dessen Concentration nicht in Betracht kommen darf. Das zeigt sich auch in der obigen Zusammenstellung[1]). Allein es folgt dann weiter, dass entweder die Potentiale der Elektroden von der Concentration der Elektroden unabhängig sein müssen, oder dass ein Potential mit wachsender Concentration in gleicher Weise fallen muss, wie das andere steigt. Bei den vier oben angeführten Elektrolyten zeigt sich das letztere, indem in den Säuren das Wasserstoffpotential mit wachsender Concentration des Elektrolyts fällt, das Sauerstoffpotential steigt, in den Basen dagegen umgekehrt das Wasserstoffpotential steigt, das Sauerstoffpotential fällt.

Herr Smale hat das Verhalten der elektromotorischen Kraft auch für Wasserstoff—Chlor-, Wasserstoff—Brom-, Wasserstoff—Jod- und Wasserstoff—Luft-Elektroden untersucht. Die Concentration war, wo nichts erwähnt wird, die normale $10^3 \eta = 1$, die Temperatur 17° C.

H_2—Cl_2-Element		H_2—Br_2-Element		H_2—J_2-Element		H_2—Luft-Element	
Elektrolyt	P	Elektrolyt	P	Elektrolyt	P	Elektrolyt	P
HCl	1,429	HBr	1,111	HJ	0,530	0,1 H_2SO_4	1,008
KCl	1,589	NaBr	1,375	KJ	0,947	0,1 HCl	0,939
NaCl	1,578						
$ZnCl_2$	1,535						

Nur bei dem H_2—Cl_2-Element und dem H_2—Luft-Element könnte allenfalls von einer annähernden Gleichheit der Kraft in verschiedenen Elektrolyten gesprochen werden.

Noch ist zu bemerken, dass Herr Smale auffallend grosse Contactpotentiale zwischen Elektrolyten findet. Wenn man also zur Berechnung der elektromotorischen Kraft einer Gas-Concentrationskette sich der Formel unter 25) bedient, erhält man starke Unterschiede gegen die beobachteten Werthe. Diese Unterschiede werden dann aber als Contactpotentiale zwischen diesen Elektrolyten gedeutet. Folgende Zusammenstellung für eine Wasserstoffelektrode bei 17° C. giebt eine Uebersicht über diese Verhältnisse. In allen Elementen ist das eine Elektrolyt Chlorwasserstoff in normaler Lösung, während das andere

[1]) Ebenso in Versuchen des Herrn Glaser mit KHO als Elektrolyt, Zeitschr. f. Elektrochemie 4, 373 (1897).

Elektrolyt aus dieser oder einer anderen Säure in verschiedenen Concentrationen besteht:

Zweites Elektrolyt und seine Concentration		Elektromotorische Kraft, 10^4 Volt		Differenz = HCl | zweites Elektrolyt
		beob.	ber. nach 25)	
HCl	0,1 n	186	541	— 355
HCl	0,01 n	338	1108	— 770
HCl	0,001 n	549	1686	— 1137
H_2SO_4	1,0 n	61	98	— 37
	0,1 n	193	644	— 451
	0,01 n	371	1145	— 774
	0,001 n	516	1887	— 1371
H_3PO_4	1,0 n	196	345	— 149
	0,1 n	298	732	— 434
	0,01 n	427	1160	— 733
$HC_2H_3O_2$	1,0 n	425	1137	— 712
	0,1 n	484	1395	— 911
	0,01 n	519	1693	— 1174
	0,001 n	534	2007	— 1473
HBr	1,0 n	10	20	— 10
	0,1 n	182	538	— 356
	0,01 n	335	1106	— 771
	0,001 n	670	1685	— 1015[1])

Es steht ja aber nichts im Wege, von den strengeren Formeln nach Helmholtz und Nernst mit Berücksichtigung des Ueberführungspotentials Gebrauch zu machen. Für die Beobachtungen in HCl würde die Gleichung lauten:

$$38) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{2l'}{l+l'} \log \frac{(c_{H^\cdot})_1}{(c_{H^\cdot})_2} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{2l'}{l+l'} \log \frac{(c)_1}{(c)_2}.$$

Der Factor $\frac{2l'}{l+l'}$ beträgt 0,34, also wären die berechneten Zahlen etwa auf den dritten Theil ihres Werthes zu reduciren, sie geben dann 180, 369, 562. Diese Beträge weichen von den beobachteten nicht mehr erheblich ab.

Bei den anderen Elektrolyten ist das Anion verschieden von Cl. Die Elektrolyte haben das Kation ($H^\cdot$) gemeinsam, aber verschiedenes Anion (Br', $C_2H_3O_2'$ gegen Cl'). Da sie im Uebrigen gleichwerthig sind, einwerthig, so wird nach Gleichung 30), S. 910:

[1]) Die Tabelle muss eine Reihe von Druckfehlern oder Rechenversehen enthalten.

39) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\,\frac{\dot{c}_A}{\dot{\gamma}_A} - log\,\frac{\dot{c}_K}{\dot{\gamma}_K} - \dot{\varepsilon}_A\,log\,\dot{c}_A + \dot{\varepsilon}_K\,log\,\dot{c}_K + \varepsilon'_A\,log\,c'_A - \varepsilon'_K\,log\,c'_K\right).$$

$\dot{\varepsilon}_A$ und $\dot{\varepsilon}_K$ können wir einander gleich annehmen, ε'_A und ε'_K aber nicht, also wäre

40) $$P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[(1 - \dot{\varepsilon}_A)\,log\,\frac{\dot{c}_A}{\dot{c}_K} + \varepsilon'_A\,log\,c'_A - \varepsilon'_K\,log\,c'_K\right].$$

Wir setzen noch:

41) $$\varepsilon'_K = \varepsilon'_A + \zeta,$$

und haben, da $\dot{c}_A = c'_A$, $\dot{c}_K = c'_K$ ist:

42_1) $$P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[(1 - \dot{\varepsilon}_A + \varepsilon'_A)\,log\,\frac{\dot{c}_A}{\dot{c}_K} - \zeta\,log\,\dot{c}_K\right]$$

oder

42_2) $$P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\frac{2\,l'_A}{\dot{l}_A + l'_A}\,log\,\frac{\dot{c}_A}{\dot{c}_K} - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\zeta\,log\,\dot{c}_K.$$

P_0 darf hier selbstverständlich nicht fortgelassen werden. Ist α_K die Dissociation auf der K-Seite und vertauscht man die Ionenconcentrationen mit den Elektrolytconcentrationen (c) vor der Dissociation, so geht die Gleichung über in

43) $$P = P_0 + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\frac{2\,l'_A}{\dot{l}_A + l'_A}\,log\,\frac{(c_A)}{(c_K)} - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\zeta\,log\,(c_K) - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\,\zeta\,log\,\alpha_K.$$

Solange man die Dissociation als von der Concentration unabhängig ansehen darf, wird man das letzte Glied mit dem ersten vereinigen. Dann wird einfacher:

44) $$P = \overline{P} + \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left[\frac{2\,l'_A}{\dot{l} + l'_A}\,log\,\frac{(c_A)}{(c_K)} - \zeta\,log\,(c_K)\right].$$

Wir beziehen den Buchstaben A auf das Elektrolyt HCl, K geht dann auf das andere Elektrolyt.

Da

45) $$\zeta = \frac{l'_K}{\dot{l}_K + l'_K} - \frac{l'_A}{\dot{l}_A + l'_A}$$

ist, so haben wir gegen Cl, wofür $\frac{l'_A}{\dot{l}_A + l'_A} = 0{,}17$ ist

Anion:	$^1/_2\,SO_4$	$C_2H_3O_2$	Br.
ζ:	+ 0,01	− 0,07	+ 0,01

Also hat das Correctionsglied nur für $C_2H_3O_2$ Bedeutung, bei den anderen Elektrolyten dürften wir es fortlassen. Die Rechnung für diese

wäre also dieselbe wie die für HCl, nur dass jetzt, weil $\overline{P}$ nicht bekannt ist, lediglich Potentialunterschiede gegen eine Normalcombination gebildet werden können, als welche wir je die erste nehmen. Die Differenzen sind dann dem früheren zu Folge auf je $^1/_3$ ihres Werthes zu reduciren. So bekommt man in 10^4 Volt:

			0,1 n	0,01 n	0,001 n
H_2SO_4	Kraftunterschiede	beob.	132	310	455
		ber.	182	349	596
		Diff.:	+ 50	+ 39	+ 141
$HC_2H_3O_2$	Kraftunterschiede	beob.	59	94	109
		ber.	86	185	290
		Diff.:	+ 27	+ 91	+ 181
HBr	Kraftunterschiede	beob.	172	325	660?
		ber.	171	346	533
		Diff.:	— 1	+ 21	— 127?

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung lässt also ziemlich viel zu wünschen übrig. Für Gas-Concentrationselemente reicht dem zu Folge die Theorie auch quantitativ, für die Gasvertheilungselemente genügt sie wesentlich nur qualitativ. Das erstere hat Herr Macintosh[1]) auch für die anderen Halogenelektrolyte HBr, HJ nachgewiesen, und zwar unter Benutzung der strengeren Formeln nach 42_2), selbstverständlich mit $\zeta = 0$, indem er die Ionenconcentrationen mit dem Arrhenius'schen Gesetz aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelte. Die Concentrationsverhältnisse betrugen für alle Elektrolyte 0,1; 0,01; 0,001. Die Kräfte fanden sich gleich, demnach ergab sich:

$\frac{(c_A)}{(c_K)}$	P (10^4 Volt)			
	beob.	berechnet		
		HCl	HBr	HJ
0,1	190	183	196	183
0,01	372	350	364	355
0,001	555	544	571	573

In welcher Weise etwaige äussere Arbeiten bei solchen Elementen zu berücksichtigen sind, ist an einem Beispiel (S. 918) schon dargethan, ein zweites Beispiel werden wir später kennen lernen.

Gehen wir nun zurück auf Herrn Nernst's Ansicht von der Wirkungsweise der Oxydations- und Reductionselemente, so soll also

[1]) Jahn, Grundriss der Elektrochemie, S. 387 (1905).

diese Wirkung darin bestehen, dass das Reductionsmittel die betreffende Elektrode mit Wasserstoff, das Oxydationsmittel mit Sauerstoff beladet, so dass jene Elemente mit Knallgasketten zu vergleichen wären.

Die Prüfung dieser Theorie geschah durch die Herren Nernst und Sand[1]) mit unterchloriger Säure, HClO, als Oxydationsmittel. Die unterchlorige Säure zerfällt, in Wasser gelöst, zum Theil in Salzsäure und Sauerstoff, sodann weiter unter Einwirkung der Salzsäure in Wasser und Chlor. Da die Salzsäure zugleich sich in Wasserstoff und Chlor zerlegt, so entstehen insgesammt die Ionen H, Cl, O, also die Reactionen sind:

$$\begin{aligned} 2\,HClO &\rightleftarrows 2\,HCl + O_2 \\ HClO + HCl &\rightleftarrows H_2O + Cl_2 \\ 2\,HCl &\rightarrow H_2 + Cl_2 \end{aligned}$$

und ihr Ergebniss ist, als wenn $2\,HClO$ zerfiele in $2\,H^{\cdot}$, $2\,Cl'$, O_2.

Wenn die Reactionen sich sämmtlich im Gleichgewicht befinden, haben wir diesem Ergebniss zu Folge nach der Dissociationslehre:

$$46_1) \qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, c_{O_2}}{c_{HClO}^2} = K$$

oder, wenn man für einen bestimmten Fall.

$$47) \qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, (c_{O_2})}{c_{HClO}^2} = K'(c_{O_2})$$

setzt, da $K'(c_{O_2}) = K$ sein muss,

$$46_2) \qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, c_{O_2}}{c_{HClO}^2} = K'(c_{O_2}).$$

Wenn wir nun das Element wie ein Wasserstoff-Sauerstoff-Element betrachten, so gilt die Gleichung unter 36), so dass man für die elektromotorische Kraft hätte:

$$48) \qquad P = P_2 - P_1 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log\left(c_{H_2}\sqrt{c_{O_2}}\right).$$

Nehmen wir ein gewöhnliches Wasserstoff-Sauerstoff-Element und heben für dieses alle Grössen durch Ueberstreichen hervor, so wäre:

$$49) \qquad \overline{P} = \overline{P_2 - P_1} + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log\left(\overline{c}_{H_2}\sqrt{\overline{c}_{O_2}}\right).$$

Entgegengesetzt gekoppelt geben diese beiden Elemente als elektromotorische Kraft:

$$50) \quad P - \overline{P} = P_2 - P_1 - (\overline{P_2 - P_1}) + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log\left(\frac{c_{H_2}\sqrt{c_{O_2}}}{\overline{c}_{H_2}\sqrt{\overline{c}_{O_2}}}\right).$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 48, 601 (1904).

Sorgt man dafür, dass die Wasserstoffelektrode in beiden Elementen gleich stark mit Wasserstoff gesättigt ist, so wird einfacher

$$51) \qquad P - \overline{P} = P_2 - P_1 - (\overline{P_2 - P_1}) + \frac{\overline{R}\vartheta}{4e} log \frac{c_{O_2}}{\bar{c}_{O_2}}.$$

Wenn c_{O_2} gleich ist $\bar{c}_{O_2}$, haben wir zwei Elemente mit absolut gleichen Elektroden, also muss dann $P - \overline{P} = 0$ sein. Es bleibt hiernach:

$$52) \qquad P - \overline{P} = \frac{\overline{R}\vartheta}{4e} log \frac{c_{O_2}}{\bar{c}_{O_2}}.$$

Diese Gleichung gestattet c_{O_2} durch $\bar{c}_{O_2}$ auszudrücken.

Nach Untersuchungen der Herren E. Müller, Akunoff und Bose nehmen die Genannten für 15° C. an:

$$P = 1{,}4934, \quad \overline{P} = 1{,}154 \text{ Volt.}$$

Die Hypochloritkette war dadurch hergestellt worden, dass eine 0,1 normale Lösung von Salzsäure in Wasser mit Chlor gesättigt wurde. Die zweite der oben bezeichneten umkehrbaren Reactionen giebt das Hypochlorit. Die Knallgaskette arbeitete unter Atmosphärendruck mit angesäuertem Wasser. Hiernach folgt aus 52) für eine Hypochloritkette der bezeichneten Art mit den bekannten Daten für die Constanten in diesem besonderen Falle, indem wir unter (c_{O_2}) die Sauerstoffconcentration eben dieser Kette verstehen:

$$(c_{O_2}) = \bar{c}_{O_2} e^{0{,}339 \times 10^8 \times 4 \times 9654 \times \frac{1}{0{,}8315 \times 10^8 \times 288}} = 10^{23{,}78}\, \bar{c}_{O_2},$$

und nach 46_2)

$$46') \qquad \frac{c_H^2\, c_{Cl}^2\, c_{O_2}}{c_{HClO}^2} = K'\, 10^{23{,}78}\, \bar{c}_{O_2},$$

somit

$$\frac{c_{O_2}}{\bar{c}_{O_2}} = K'\, 10^{23{,}78}\, \frac{c_{HClO}^2}{c_H^2\, c_{Cl}^2}.$$

Für die Grösse K' wird nach den Untersuchungen des Herrn Jakowkin für eine Hypochloritlösung der angegebenen Art gemäss Formel 47) angenommen:

$$K' = \frac{0{,}0936^2\, 0{,}0936^2}{0{,}0026^2}.$$

Damit wird

$$\frac{c_{O_2}}{\bar{c}_{O_2}} = 10^{24{,}84}\, \frac{c_{HClO}^2}{c_H^2\, c_{Cl}^2}$$

und nach 52)

$$P = \overline{P} + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{c_{HClO}}{c_H c_{Cl}} + \frac{\overline{R}\vartheta}{4e} log 10^{24,84},$$

also für 15° C.

$$P = 1{,}509 + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{c_{HClO}}{c_H c_{Cl}}.$$

Dieser Formel (mit 1,532 statt 1,509 nach Jahn's Zahlen) haben sich die Herren Nernst und Sand bedient. Folgende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse von Beobachtung und Berechnung (wegen der Ermittelung der einzelnen Concentrationen ist die Abhandlung nachzusehen):

c_{HClO}	c_H	c_{Cl}	P (Volt)		
			ber.	beob.	Differenz
$0{,}3 \times 10^{-6}$	$1{,}2 \times 10^{-13}$	0,1	1,7177	1,479	— 0,2387
0,0005	$1{,}04 \times 10^{-9}$	0,1	1,7060	1,553	— 0,1530
0,0012	$0{,}6 \times 10^{-8}$	0,8	1,6384	1,608	— 0,0304
0,0034	$0{,}27 \times 10^{-8}$	0,1	1,7178	1,643	— 0,0748
0,0041	$0{,}29 \times 10^{-7}$	0,095	1,6881	1,646	— 0,0421
0,0070	$0{,}16 \times 10^{-7}$	0,8	1,6870	1,658	— 0,0290
0,0100	$0{,}30 \times 10^{-7}$	0,087	1,7011	1,689	— 0,0121
0,0428	$0{,}35 \times 10^{-7}$	0,80	1,6868	1,679	— 0,0078
0,0590	$0{,}75 \times 10^{-7}$	0,1	1,7120	1,714	+ 0,0020
0,0817	$0{,}5 \times 10^{-7}$	0,05	1,7270	1,727	+ 0,0000
0,1481	$0{,}9 \times 10^{-7}$	0,037	1,7333	1,727	— 0,0063
0,1420	0,78	0,0005	1,5861	1,595	+ 0,0089

„Wie obige Tabelle lehrt, findet in einigen Fällen eine vorzügliche Uebereinstimmung zwischen Versuch und Theorie statt, in anderen nicht." Für $c_{HClO} < 0{,}001$ giebt die Formel viel zu hohe Werthe. Wegen der Erklärung dafür sei auf die Abhandlung verwiesen. Aber mir scheint der Formel selbst schon eine erhebliche Unsicherheit innezuwohnen, denn, indem aus der Gleichung 46') der Werth von $\frac{c_{O_2}}{\bar{c}_{O_2}}$ entnommen wird, ist eigentlich $\bar{c}_{O_2}$ constant gesetzt. Und ob das ohne Weiteres zulässig ist, darf wohl bezweifelt werden, denn die in Formel 52) enthaltene Vergleichung des Hypochloritelementes mit einem Knallgaselement setzt jeweilige Gleichheit der Wasserstoffelektroden der beiden Elemente voraus, die kaum stattfinden wird, wenn nicht die Sauerstoffelektrode des Knallgaselementes, d. h. $\bar{c}_{O_2}$, variirt. Auch sind die Abweichungen der Potentiale von einem mittleren Werthe doch eigentlich nur wenig erheblich, und ihnen gegenüber kommen die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung — selbst bei Ausschluss der beiden ersten — ziemlich in Betracht.

Mit der Nernst'schen Theorie in Einklang steht, wie Herr Thatcher[1]) in seiner sehr umfangreichen Untersuchung über die Oxydation von Natriumthiosulfat — wobei der Vorgang wesentlich in einer Oxydirung des Thiosulfats, S_2O_3'', zu Tetrathiosulfat, S_4O_6'', bestehen soll — nachgewiesen hat, dass in Thiosulfat-Tetrathionatgemischen die elektromotorische Spannung der Elektrode auf einer Sauerstoffbeladung beruht. Gleichfalls würde hierher die Behauptung der Herren Tafel und Naumann[2]) gehören, dass die Wasserstoffgasbildung an der Kathode und der Reductionsvorgang daselbst coordinirte Vorgänge sind[3]).

In Zusammenhang mit dieser Theorie steht, dass Superoxydelektroden wie Sauerstoffelektroden wirken können. Solche Elektroden verhalten sich zunächst wie Metalle, wofür Herr Freeman Tower[4]) den experimentellen Beweis geliefert hat. Sie erleiden aber in Lösungen gewisse Umwandlungen, wodurch ihre oben bezeichnete Wirksamkeit zu Stande kommt. Wir nehmen als Beispiel Mangansuperoxyd, MnO_2, in verdünnter Schwefelsäure[5]). Es löst sich in der Säure etwas MnO_2 und es bildet sich zugleich das Hydroxyd $Mn(HO)_4$. Dieses setzt sich mit Schwefelsäure zu Manganisulfat, $Mn(SO_4)_2$, und Wasser um, und da dieser Vorgang umkehrbar ist, ergiebt sich

$$Mn(HO)_4 + 2\,H_2SO_4 \rightleftarrows Mn(SO_4)_2 + 4\,H_2O.$$

Da nun auch Zerfall in Ionen stattfindet, haben wir als solche Ionen Mn'''', $4\,(HO')$, $4\,(H^{\cdot})$, $2\,(SO_4'')$. Letzteres Ion kommt nicht in Betracht, weil es zur Herstellung des Mangansulfats dient. Die Mn''''- und HO'-Ionen aber setzen sich um zu zweiwerthigem Mangan, Sauerstoff und Wasser im umkehrbaren Vorgang:

$$2\,Mn'''' + 4\,(HO') \rightleftarrows 2\,Mn'' + O_2 + H_2O.$$

So bekommen wir also den Sauerstoff an der Elektrode. Diese letzte Reaction nun giebt als Gleichgewichtsformel

$$53) \qquad c_{O_2} = K\,\frac{c^2_{Mn''''}\,c^4_{HO'}}{c^2_{Mn''}},$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 641 (1904). — [2]) Ibid. **50**, 713 (1905). — [3]) Vergl. jedoch auch W. Löb, ibid. **34**, 641 (1900), woselbst die Hauptthätigkeit bei der Reduction den Metallionen zugeschrieben wird. So giebt auch Herr Haber für die Reduction von Nitrobenzol in natriumalkalischer Lösung als zweite und von ihm bevorzugte Reaction (S. 980) die

$$C_6H_5NO_2 + Na_2 + aq. = C_6H_5NO + 2\,NaHO + aq.$$

$$2\,C_6H_5NO + Na_2 + aq. = C_6H_5N{-}O{-}NH_5O_6 + 2\,NaHO + aq.,$$

wo also Natrium die Rolle des Wasserstoffs vertritt. — [4]) Ibid. **18**, 17 (1895). — [5]) Nach der Darlegung des Herrn Förster in seinem S. 820 bezeichneten Buche, S. 132 (1905), die mir die plausibelste scheint.

und nach Gleichung 32) wird hiernach

$$54) \qquad P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log\, K \left(\frac{c_{Mn^{\cdots\cdot}}}{c_{Mn^{\cdot\cdot}}}\right)_1$$

wie für eine auf Umladung beruhende Reductionselektrode (S. 946). Da sich das MnO_2 aus der Elektrode ständig ergänzt, solange diese Superoxydelektrode besteht, muss in der ersten Reactionsformel der linksstehende Theil constant sein, woraus folgt, dass auch der rechtsstehende Theil constant ist. Das giebt

$$c_{Mn^{\cdots\cdot}} \times c^2_{SO_4''} = const\; c^4_{H^\cdot} \times c^4_{HO'}$$

oder

$$55) \qquad c_{Mn^{\cdots\cdot}} = const\; c^4_{H^\cdot} \cdot \frac{c^4_{HO'}}{c^2_{SO_4''}} = k' c_{H^\cdot},$$

indem das Concentrationsverhältniss der beiden Anionen SO_4'' und $2HO'$ als constant angesehen wird, was es ja sein muss, wenn die Anionen keinen Einfluss ausüben sollen. Hiernach aber ist

$$56) \qquad P_{O_2} = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log\, K_1 \frac{c^4_{H^\cdot}}{Mn^{\cdot\cdot}}.$$

Für zwei entgegengekoppelte Elemente mit gleichen Elektroden haben wir als Potentialdifferenz

$$57) \qquad \Delta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{(c^4_{H^\cdot})_1 (c_{Mn^{\cdot\cdot}})_2}{(c^4_{H^\cdot})_2 (c_{Mn^{\cdot\cdot}})_1}.$$

Diese Gleichung hat zuerst Herr Tower[1]) aufgestellt und sie experimentell bewahrheitet. Er bestimmte die Potentiale von Mangansuperoxydelektroden in Säurelösungen, welche ein Mangansalz mit dem Anion der Säure enthielten und verschieden concentrirt waren, gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode, mit der sie durch eine Chlorkaliumlösung verbunden waren. In der Differenz zweier solcher Potentiale, welche eben ΔP ergiebt, sollte auch die Differenz des Ueberführungspotentials zwischen der Chlorkaliumlösung und den verschieden concentrirten Versuchslösungen enthalten sein. Der Genannte hat sich überzeugt, dass diese Differenz vernachlässigt werden kann. Zu diesem Behufe bildete er unmittelbar zwei Ketten, eine mit den Versuchslösungen in unmittelbarer Berührung, die zweite nach Zwischenschaltung der Chlorkaliumlösung, also mit dem Schema

a) $MnO_2 \,|\, {}^1/_{20}$ n-Säure $|\, {}^1/_{200}$ n-Säure $|\, MnO_2$,

b) $MnO_2 \,|\, {}^1/_{20}$ n-Säure $|\, {}^1/_{1}$ n-Chlorkalium $|\, {}^1/_{200}$ n-Säure $|\, MnO_2$.

Nennen wir das Ueberführungspotential zwischen den beiden Lösungen $P_{L_1 L_2}$ und dem entsprechend das zwischen den Lösungen und dem

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 17 (1895); **32**, 566 (1900).

Chlorkalium $P_{L_1 L'}$, $P_{L' L_2}$, so wären die Potentialdifferenzen der beiden Ketten

58) $$A = \Delta P + P_{L_1 L_2},$$

59) $$B = \Delta P + P_{L_1 L'} - P_{L' L_2},$$

und es folgte

60) $$P_{L_1 L'} - P_{L' L_2} = B - A + P_{L_1 L_2}.$$

Die Versuche ergaben für $B - A$ fast genau denjenigen Betrag, welcher auch aus der Ueberführungsformel für $P_{L_1 L_2}$, nämlich

61) $$P_{L_1 L_2} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{l' - l'}{l' + l'} log \frac{c_1}{c_2}$$

berechnet werden konnte, wie folgende Zahlen beweisen:

Säuren	A	B	$B - A$	$P_{L_1 L_2}$
HNO_2	80	114	34	39
HNO_3	82	115	33	39
HCl	82	118	36	38
HCl	83	117	34	38

Die Zahlen sind Millivolt, die Temperatur betrug 17°. Bei der Berechnung von $P_{L_1 L_2}$ wurde $\frac{c_1}{c_2} = 10$ gesetzt, da die Concentrationen der Lösungen $\frac{1}{20}$ und $\frac{1}{200}$ betrugen. Es war hiernach (S. 360)

$$\text{für } HNO_3 : P_{L_1 L_2} = 0{,}058 \frac{318 - 61{,}8}{318 + 61{,}8},$$

$$\text{für HCl} : P_{L_1 L_2} = 0{,}058 \frac{318 - 65{,}4}{318 - 65{,}4}.$$

Es konnte also in der That von den Ueberführungspotentialen abgesehen und die einfache Formel 57) angewendet werden. In dieser wurden auch an Stelle der Ionenconcentrationen, da es sich um Verhältnisszahlen handelt, die Lösungsconcentrationen gesetzt. Ich führe nur die Versuchsreihen mit Salpetersäure und mit Schwefelsäure an. Bei jeder Säure wurde einmal die Concentration der Säure und damit das Concentrationsverhältniss der Wasserstoffionen geändert, das andere Mal die Concentration des Mangansalzes, also das Concentrationsverhältniss der Manganionen verschoben. Die Concentrationsverhältnisse betrugen immer 2. Die Temperatur war 20° C.

Versuche mit HNO_3.

$^1/_{200}$ n-$Mn(NO_3)_2$ constant ΔP berechnet = + 35,1 Millivolt			$^1/_{20}$ n-HNO_3 constant ΔP berechnet = — 8,8 Millivolt		
φ_{HNO_3}	P Volt	ΔP Millivolt	$\varphi_{Mn(NO_3)_2}$	P Volt	ΔP Millivolt
10	1,5413		10	1,5042	
		+ 29,8			— 5,8
20	1,5115		20	1,5100	
		+ 30,9			— 7,5
40	1,4806		40	1,5175	
		+ 29,5			— 7,8
80	1,4511		80	1,5253	
		+ 30,3			— 7,4
160	1,4208		160	1,5327	
		+ 31,0			— 7,0
320	1,3898		320	1,5397	
		+ 29,6			— 7,5
640	1,3602		640	1,4472	
		+ 31,7			— 7,0
1280	1,3285		1280	1,5542	

Versuche mit H_2SO_4.

$^1/_{200}$ n-$MnSO_4$ constant ΔP berechnet = + 35,1 Millivolt			$^1/_{20}$ n-H_2SO_4 constant ΔP berechnet = — 8,8 Millivolt		
$\varphi_{H_2SO_4}$	P Volt	ΔP Millivolt	φ_{MnSO_4}	P Volt	ΔP Millivolt
10	1,5688		10	1,5115	
		+ 31,8			— 6,2
20	1,5370		20	1,5177	
		+ 29,7			— 6,6
40	1,5073		40	1,5243	
		+ 29,2			— 6,5
80	1,4781		80	1,5308	
		+ 31,5			— 7,7
160	1,4466		160	1,5385	
		+ 31,3			— 6,2
320	1,4153		320	1,5447	
		+ 31,8			— 7,0
640	1,3835		640	1,5517	
		+ 32,5			— 7,6
1280	1,3510		1280	1,5593	

Die mittleren beobachteten ΔP betragen hiernach

bei HNO_3: + 30,4 und — 7,1,
„ H_2SO_4: + 31,1 „ — 6,8.

Die berechneten Zahlen + 35,1 und — 8,8 sind hiernach stets grösser als die beobachteten. Gleichwohl darf die Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als ganz gut bezeichnet werden.

In Laugen verlaufen die Reaktionen anders als in Säuren. Zunächst scheiden sich die Metalle der Laugen an den Elektroden ab. Wenn man das nicht berücksichtigt, wozu gehört, dass die Lösung mit Manganohydroxyd gesättigt ist, kann man bei der Gleichung unter 57) stehen bleiben. Beachtet man noch, dass das Manganohydroxyd, $Mn(HO)_2$ sich in $Mn^{\cdot\cdot}$ und $2(HO')$ zersetzt, so darf man weiter, solange die Vorgänge sich in der Nähe des Gleichgewichtes halten, da dieses Hydroxyd sich aus der Elektrode immer neu erzeugt,

62) $$c_{Mn^{\cdot\cdot}} = \frac{K'}{c^2_{HO'}}$$

setzen. Alsdann wird

63) $$\Delta P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{(c^2_{HO'})_1}{(c^2_{HO'})_2}.$$

Auch diese Formel hat Herr Tower angegeben. Die theoretische Unabhängigkeit des ΔP vom Elektrolyt, die schon bei den Säuren erfahrungsmässig hervorgetreten war, zeigte sich auch bei den Laugen. Ersetzt man das Concentrationsverhältniss der Ionen wieder durch das der Laugenlösungen, welches letztere immer 2:1 betrug, vernachlässigt also die Dissociationsverhältnisse, so sollte für 17° C. das $\Delta P = 17{,}2$ Millivolt betragen. Die Versuche gaben bei Verdünnungen der Laugen zwischen 10 und 2560

	bei KHO	NaHO	$\frac{1}{2}Ba(HO)_2$	$\frac{1}{2}Sr(HO)_2$	$\frac{1}{2}Ca(HO)_2$
ΔP zwischen:	15 u. 18	14 u. 18	9 u. 17	17 u. 18	10 u. 18
ΔP im Mittel:	17,2	17,1	15,4	17,3	15,0 Millivolt.

Für Ammoniumhydroxyd ergaben die Versuche im Durchschnitt nur 10 Millivolt, berücksichtigt man hier in der Formel auch die Unterschiede der Dissociation, so fand sich auch theoretisch ein erheblich niedrigerer Betrag, nämlich 9,3. Folgende Zusammenstellung enthält die Einzelangaben:

φ_{NH_3HO}	$100\,\alpha$	ΔP Millivolt	
		beobachtet	berechnet
10	4,1	9	9,0
20	5,7	10	9,1
40	7,9	11	9,2
80	10,9	10	9,1
160	15,1	11	9,4
320	20,7	9	9,7
640	28,0	10	9,6
1280	38,0		

Die Theorie der Superoxydelektroden hat grosse Bedeutung für die der Accumulatoren, das Mitgetheilte muss aber in einem Werke wie das vorliegende genügen, für alles besondere ist auf die Specialbücher zu verweisen.

Herr Haber[1]) hat gelehrt, bei der materiellen Reduction und Oxydation auch die Geschwindigkeiten des Vorganges zu berücksichtigen. Dabei tritt dann auch der Einfluss der Elektroden hervor.

Wenn c_R die Concentration des reducirenden Stoffes (Wasserstoff, Natrium, Kalium u. s. f.) in der Kathodenoberfläche, $c_{R'}$ die der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 193 (1900).

Ionen dieses Stoffes in der Lösung und n die Atomicität des reducirenden Stoffes im Verhältniss zu der seiner Ionen darstellt, während ε die Werthigkeit bedeutet, so haben wir (S. 954, Gl. 22) für das Reductionspotential

64) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{n\varepsilon e} log \frac{c_R}{c_{R'}}.$$

Der zu reducirende Stoff, allgemein der Depolarisator, zehrt vom reducirenden Stoffe R; der Strom ersetzt diesen jedoch nach Maassgabe der Concentration der vorhandenen Ionen R'. Darf man letztere als immer in gleicher Menge vorhanden ansehen — was zutreffen würde, wenn das Lösungsmittel Wasser ist, der reducirende Stoff Wasserstoff und wenn die Lösung zugleich verdünnt benutzt wird —, so geht die obige Gleichung in die einfachere über

65) $$P = P' + \frac{\overline{R}\vartheta}{n\varepsilon e} log\, c_R.$$

Wir nehmen an, dass die Reduction zwei Producte liefert, etwa wie bei der ersten Reduction des Nitrobenzols durch Wasserstoff, Nitrosobenzol und Wasser,

$$C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5NO + H_2O.$$

Sei also c_S die Concentration des zu reducirenden Stoffes und es mögen c_{P_1}, c_{P_2} die Concentrationen der Reductionsproducte bedeuten. Mit ν_R, ν_S, ν_{P_1}, ν_{P_2} bezeichnen wir die Molekelnzahlen, mit denen die vier Stoffe bei dem Vorgang beteiligt sind. Dann haben wir für die Geschwindigkeit, mit der der reducirende Stoff abnimmt, falls der Vorgang nach beiden Richtungen erfolgen kann und erfolgt (Bd. 2, S. 413 ff.)

66) $$-\frac{dc_R}{dt} = \varkappa_1 c_R^{\nu_R} c_S^{\nu_S} - \varkappa_2 c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}.$$

Wir nehmen weiter an, dass der reducirende Stoff nur zur Reduction verbraucht wird, also nicht etwa zum Theil nach Aussen abgegeben wird. Die bezeichnete Geschwindigkeit muss dann auch proportional der Stromstärke sein. Wir bekommen so

67) $$-\frac{dc_R}{dt} = \varkappa_3 i$$

und damit

68) $$\varkappa_3 i = \varkappa_1 c_R^{\nu_R} c_S^{\nu_S} - \varkappa_2 c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}.$$

Berechnen wir hieraus die Grösse c_R, so folgt mit neuen Constanten

$69_1)$ $$c_R = \left(\frac{i + \varkappa' c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}}{\varkappa_0 c_S^{\nu_S}}\right)^{\frac{1}{\nu_R}} = \frac{1}{\varkappa c_S^{\nu_S}} \left(i + \varkappa' c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}}\right)^{\frac{1}{\nu_R}}.$$

Wir setzen zunächst

70) $$\varkappa' c_{P_1}^{\nu_{P_1}} c_{P_2}^{\nu_{P_2}} = \lambda,$$

also

69$_2$) $$c_R = \frac{1}{\varkappa c_S^{\nu_S}} (i + \lambda)^{\frac{1}{\nu_R}}.$$

Die Gleichung unter 65) geht so über in

71) $$P = P_0 + \frac{1}{\nu_R} \frac{\overline{R}\vartheta}{n \varepsilon e} log \frac{i + \lambda}{c_S^{\nu_S}}.$$

Wenn die Stoffe nur mit je einer Molekel reagiren, sollte $\frac{1}{\nu_R} = 1$ sein, ebenso wenn $\nu_S = 1$ zu setzen wäre. Herr Haber bemerkt jedoch, dass nach Untersuchungen des Herrn Heinrich Goldschmidt besser der Factor $\frac{1}{\nu_R}$ auch dann beizubehalten sei. Wenn nämlich die Reduction beendet ist, beginnt der Wasserstoff der Elektrode sich in Blasen abzuscheiden. Dieses wird bei verschiedenen Concentrationen des Depolarisators zu verschiedenen Zeiten geschehen. Immer aber sollte die Gleichung 68) auch in diesem Moment erfüllt sein, und zwar bei gleichem Potential unabhängig von der Concentration des Depolarisators. Es sollte also sein

72) $$i = c_R \times const.$$

Herr Heinrich Goldschmidt aber fand aus seinen Versuchen

73) $$i = c_R^{2/3} \times const.$$

Danach hätte man für Reactionen mit je einer Molekel $\frac{1}{\nu_R} = \frac{3}{2}$ zu setzen. Nimmt man allgemein $\frac{1}{\nu_R} = x$, so ist hiernach für solche Reactionen

74) $$P = P_0 + x \frac{\overline{R}\vartheta}{n \varepsilon e} log \frac{i + \lambda}{c_S}.$$

Die Grösse λ ist an sich nicht constant, sie kann aber als Constante behandelt werden, wenn die Reactionen nicht weit vom Gleichgewicht entfernt sind. Geht die Reaction überhaupt nur in einer Richtung fort, so ist $\lambda = 0$ zu setzen. Mit $x = \frac{3}{2}$ und Wasserstoff H_2 als reducirendem Stoff wäre bei 20° C. für nicht umkehrbare Reduction

75) $$P = P_0 + 0{,}0436 \, log \frac{i}{c_S}.$$

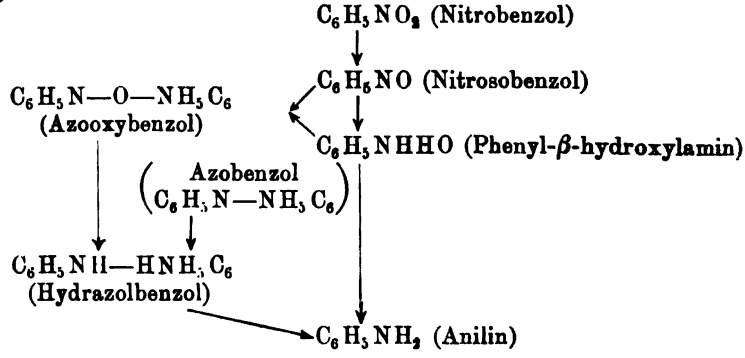
Herr Haber hat seine Versuche an Nitrobenzol als Depolarisator ausgeführt. Der Stoff befand sich in einer alkoholisch-alkalischen Lösung mit Natrium als Alkali.

Der Genannte stellt nun für die Reduction zwei Möglichkeiten auf, im einen Falle ist Wasserstoff als reducirendes Agens angesehen, im anderen Natrium. In manchen Fällen geht die Reduction stufenweise vor sich. Die Schemata sind:

a) $\begin{cases} C_6H_5NO_2 + H_2 = C_6H_5NO + H_2O \\ 2\,C_6H_5NO + H_2 = C_6H_5NHOH + C_6H_5NO = C_6H_5N{-}O{-}NH_5C_6 + H_2O \end{cases}$

b) $\begin{cases} C_6H_5NO_2 + Na_2 + H_2O = C_6H_5NO + 2\,NaHO + H_2O \\ 2\,C_6H_5NO + Na_2 + H_2 = C_6H_5N{-}O{-}NH_5C_6 + 2\,NaHO + H_2O. \end{cases}$

Die Endproducte sind in beiden Fällen die gleichen; ursprünglich entsteht Nitrosobenzol, dieses wird weiter zu Phenyl-β-hydroxylamin und zu Azooxybenzol reducirt, wobei auch Anilin entsteht. Die vollständige Reaction ist nach Herrn Haber[1]) durch folgendes Schema dargestellt:



Andere haben freilich andere Schemata. Doch kommt es auf die Einzelheiten nicht an; Azooxybenzol, Anilin und Wasser scheinen die Endproducte zu sein, denn das zweite Reductionsproduct, Phenyl-β-hydroxylamin, soll sich zu Azooxybenzol und Anilin umsetzen nach der Formel

$$3\,C_6H_5NHHO = C_6H_5N{-}O{-}NH_5C_6 + C_6H_5NH_2 + H_2O,$$

bloss dass nach Herrn Haber das Anilin nur in Spuren erscheinen soll, bei den von ihm studirten Potentialhöhen. Als Reactionsproducte werden also nur die zwei betrachtet, Phenyl-β-hydroxylamin und Wasser.

Der Genannte weist nun noch aus seinen Versuchen nach, dass $\frac{i}{c_S^{\alpha}}$, woselbst $\alpha = 1{,}228$ beträgt, fast constant, von i und c unabhängig ist. So findet er:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 32, 271 (1900).

$10^5 c_S^{1,226}$ =	0,0406	0,0953	0,2232	0,5202	1,210	2,800
$10^{-3} \frac{i}{c_S^{1,226}}$ =	3,66	3,68	3,71	4,00	4,23	3,51

und er kommt aus einer grossen Zahl von Ermittelungen mit vielen Apparaten und wechselnden Potentialen zu dem Ergebniss, wonach alle Messungen „auf linearen Zusammenhang von Concentration und Stromstärke hinweisen". Dementsprechend setzt er schliesslich für die betrachteten Vorgänge

76) $$P = a + b \log i,$$

oder auch

77) $$P = a' + b' \log \frac{1}{c_S}.$$

Beide Formeln bewahrheitet er an einer grossen Zahl von Bestimmungen mit wechselnder Zusammensetzung der Lösungen. Die Potentialmessungen geschahen gegen eine Decinormalelektrode, als Verbindungsflüssigkeit diente $^1/_{10}$-norm. Chlorkalium. Die Kathode war platinirtes Platin, mit Wasserstoff versehen. Die Potentiale zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten wurden vernachlässigt. Ich führe für jede der beiden Formeln nur je eine Versuchsreihe an:

Formel: $P = 0{,}6505 + 0{,}040\,62 \log_{10} i.$

$10^{+4} i$	9,4	18,8	37,5	72,9	149,8	237	299,6	Amp.
P beob.	0,6897	0,7036	0,7142	0,7252	0,7371	0,7493	0,7560	Volt
P ber.	0,6900	0,7023	0,7144	0,7262	0,7389	0,7470	0,7513	„
Diff.:	+0,0003	−0,0013	+0,0002	+0,0010	+0,0018	−0,0023	−0,0047	

Formel: $P = 0{,}7049 + 0{,}053\,54 \log_{10} \frac{100}{110\, c_S}.$

c_S	0,1	0,1	0,2	0,4	0,8	1,6	Molekel im Liter
P beob.	0,7690	0,7514	0,7350	0,7186	0,7022	0,6858	Volt
P ber.	0,7672	0,7510	0,7349	0,7188	0,7029	0,6868	„
Diff.:	−0,0018	−0,0004	−0,0001	+0,0002	+0,0007	+0,0010	

Die Formeln stellen also die Beobachtungen gut dar. Die Werthe der Constanten hängen von der Zusammensetzung der Lösung und von vielen anderen Umständen ab, die Formeln geben sich ganz als Interpolationsformeln zu erkennen. So findet Herr Haber in vier verschiedenen Versuchsreihen, in denen die Lösung an NaHO, H_2O und Alkohol in ganz gleicher Weise zusammengesetzt war (25 g NaHO, 40 g H_2O, 265 ccm Alkohol) und der Nitrobenzolgehalt nur zwischen 0,2 und 0,31 schwankte, gleichwohl von einander ziemlich abweichende Formeln, nämlich:

c_S	Intervall der Volt $\times 10^4$	Intervall der Stromdichten $\times 10^4$	Formel
0,31	6663—7401	2,4—112	$\begin{cases} 0{,}6321 + 0{,}042\,17\ log\ i \\ 0{,}6268 + 0{,}045\,03\ log\ i \end{cases}$
0,20	7184—7749	3 — 60	$0{,}6732 + 0{,}045\,90\ log\ i$
0,20	7834—7189	3 — 60	$0{,}6673 + 0{,}049\,96\ log\ i$
0,22	7468—7046	6 — 42	$0{,}6343 + 0{,}051\,19\ log\ i$

Anscheinend vergrössert sich der Factor von $log\ i$ mit Verengerung des Intervalls der Stromdichte, innerhalb deren die zur Berechnung benutzten Grössen liegen. Die Constante verkleinert sich dementsprechend.

Eine spätere Arbeit des Herrn Russ [1]) thut noch dar, dass auf die Constanten der obigen Formeln auch das Material der Elektrode von Einfluss ist. Er findet bei $c_S = \frac{0{,}8}{3}$ Molekel im Liter:

Kathode	Formel
Platin	$0{,}0482\ log\ i + 0{,}0666$
Elektrolytisches Gold	$0{,}0489\ log\ i + 0{,}0620$
„ Silber	$0{,}0545\ log\ i + 0{,}0643$
Eisen	$0{,}1246\ log\ i + 0{,}1149$
Eisen, nach vorheriger andauernder Polarisation	$0{,}0936\ log\ i + 0{,}0636$

Aehnlich waren die Ergebnisse, wenn man statt der Laugenlösung eine Säurelösung (Schwefelsäurelösung) nahm. Unter gleichen Umständen waren die Gleichungen für P:

Platin . . . . . $0{,}0754\ log\ i - 0{,}2000$
Elektrolytisches Gold . $0{,}0615\ log\ i - 0{,}3460$

In allen diesen Fällen waren schwache Ströme zur Verwendung gekommen, die i gingen von 0,1 bis etwa 150 Zehntausendstel Ampère.

Als zweites Reductionsmittel wurde Paranitrophenol in alkoholischer Natronlauge benutzt. Elektroden waren: elektrolytisches Silber, gewalztes Silber, elektrolytisches Gold, blankes Platin, Nickel, Eisen. In keinem Falle besass die Constante $\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}$ ihren theoretischen Werth, dieser lag vielmehr bei den angewandten Concentrationen des Nitrophenols (0,1 bis 0,5 Drittelmolekeln) zwischen 0,0614 (elektrolytisches Silber) und 0,0794 (Eisen).

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 641 (1903).

Nicht anders waren die Ergebnisse mit Natriumhypochlorit und mit Chinhydron als zu reducirenden Stoffen. Bei Natriumhypochlorit, NaOCl, wenn die Ionen $Na^{\cdot}$ und OCl' sind, sollte $\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}$ den Werth 0,0580 besitzen. Thatsächlich fand dieser sich als niedrigster Werth für vorpolarisirtes Platin bei einer Concentration von 0,8 Molekeln im Liter; als höchster, für nicht vorpolarisirtes Platin und eine Concentration von 0,057 Molekeln im Liter ergab sich 0,2036.

Aus Allem könne man nur schliessen, dass das Elektrodenmaterial und seine Behandlung mit entscheidend sind für den Reductionsvorgang an der Kathode und die daraus resultirende Kraft. (Aehnliches ist auch für die Reduction von Salpetersäure nachgewiesen, S. 825.) Entgegen der theoretischen Annahme tritt Polarisation ein und wohl auch Beeinflussung der Reactionen bei der Reduction. Also wird die Theorie der Oxydations- und Reductionspotentiale und der Oxydations- und Reductionselemente nicht immer zutreffen. Dass aber Fälle vorhanden sind, in denen sie durchaus Geltung besitzt, zeigen ja die hier mitgetheilten Versuche von Herrn Peters und die vielen sonstigen von anderen Herren angestellten [1]).

Die Herren W. Löb und R. W. Moore [2]) glauben dagegen in ihren Untersuchungen der Reduction des Nitrobenzols nachgewiesen zu haben, dass das Kathodenmaterial weder auf die Art des Productes noch auf die Menge einen erheblicheren Einfluss hat, sondern dass nur das Kathodenpotential entscheidet. Sie geben folgende Zusammenstellung bei einem Kathodenpotential von 1,8 Volt:

Kathodenmaterial	Ausbeute in Procenten des Nitrobenzols	
	Azooxybenzol	Anilin
Platin	58,3	36,9
Kupfer	59,7	33,2
Kupfer + Kupferpulver	40,6	52,6
Zinn	62,6	28,0
Zinnhydroxyd	52,0	41,6
Zink	49,3	40,8
Zinkhydroxyd	59,4	30,1
Blei	60,4	30,0
Bleihydroxyd	64,7	23,4
Nickel	62,1	34,9

[1]) Es sei noch auf die Arbeit der Herren Tafel und Naumann, Zeitschrift f. physik. Chem. **50**, 713 (1905) verwiesen. Ferner auf die Abhandlung des Herrn O. Flaschner über die Reduction des Hydroxylamins und der Salpetersäure in den Berichten der Wien. Akad. **116**, 105 (1907). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 418 (1904).

Die Fehlerquellen in den Versuchen sollen im Verhältniss zu den Abweichungen der Zahlen in jeder der beiden letzten Spalten von einander sehr erheblich sein, so dass diese Zahlen als Bestätigung der obigen Behauptung, die auch der Theorie entsprechen würde, angesehen werden.

d) Amalgamketten, gemischte Elektroden.

Die Gasketten entsprechen gewissen Amalgamketten, nämlich solchen mit einem Elektrolyt, dessen Salz das in den Elektroden aufgelöste Metall enthält. In den Elektroden ist also das gleiche Metall in verschiedener Concentration gelöst. An der Kathode wird aus dem Elektrolyt in die Elektrode Metall geführt und dort gelöst, an der Anode aus der Elektrode Metall in das Elektrolyt gelöst. In Betracht kommt hiernach die Gleichung 23) auf S. 955. Sind c', c'' die Concentrationen des Metalles in den beiden Elektroden, so hat man für die elektromotorische Kraft

1) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} n' \log \frac{c''}{c'}.$$

Die Formel ist nach Herrn Turin[1]) von Herrn G. Meyer[2]) geprüft. Es genügt, eine Reihe mit Zink als gelöstes Metall anzugeben. Das Elektrolyt war demnach $ZnSO_4$:

Temperatur ° C.	Verdünnung		Elektromotorische Kraft	
	φ'	φ''	beobachtet	berechnet
11,6	0,003 336	0,000 113	0,0419	0,0416
18,0	0,003 336	0,000 113	0,0424	0,0425
67,5	0,003 336	0,000 113	0,0516	0,0497
0,2	0,002 280	0,000 061	0,0452	0,0426
12,4	0,002 280	0,000 061	0,0474	0,0455
58,2	0,002 280	0,000 061	0,0520	0,0517
60,0	0,002 280	0,000 061	0,0520	0,0519

Zn ist dabei also einatomig, n' damit $= 1/2$ angenommen. Macht man die gleiche Annahme für andere untersuchte Metalle und beachtet, in welcher Weise das elektrochemische Aequivalent mit dem Moleculargewicht zusammenhängt (S. 804), so erhielt der Genannte unter Benutzung der Formel 14), S. 804 zur Berechnung dieses Moleculargewichtes:

		Cd	Pb	Sn	Cu	Na
Moleculargewicht	ber.	108	204	125	63,5	24
	chem.	112	206	119	63	23

Die Formel ist hiernach durch diese Versuche gut bestätigt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 5, 340 (1890); 7, 221 (1891). — [2]) Ibid. 7, 477 (1891).

In gleicher Weise bestätigt ist sie für Zink und Cadmium durch die Versuche der Herren Richards und Lewis[1]). Nur zum Theil günstig sind die Ergebnisse, zu denen Herr Cady[2]) gelangt ist. Es zeigte sich freilich, dass die Kraft von der Concentration der Lösung und von ihrem Anion unabhängig ist, ebenso vom Lösungsmittel. Die quantitative Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung lässt jedoch viel zu wünschen übrig:

Temp. ° C.	Metall	Lösungsmittel	Concentration der Lösung	c''	c'	P	
						beob.	ber.
17	Zn	Wasser	100 $ZnSO_4$	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
17	„	„	10	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
17	„	Alkohol	10	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
17	„	„	120	1,138	0,0977	0,0290	0,0308
18	„	Pyridin	50	1,138	0,0977	0,0291	0,0310
20	Ca	„	gesät. CaJ_2	0,11	0,0546	0,0188	0,0088
20	„	„	„ „	0,11	0,0546	0,0182	0,0088
20	„	Alkohol	„ $CaCl_2$	0,11	0,0546	0,0191	0,0088

Ca müsste hiernach im Amalgam ein halb so grosses Molecular-gewicht haben, wie ihm chemisch zukommt, oder es müsste im Amalgam einwerthig sein.

Wenn im Amalgamelement das Elektrolyt nicht das Salz des aufgelösten Metalles enthält, sondern ein Quecksilbersalz und zugleich das Metall sich in dem Elektrolyt nicht löst, so kann der Vorgang darin bestehen, dass an der einen Elektrode Quecksilber aus dem Elektrolyt abgeschieden, an der anderen Elektrode Quecksilber in das Elektrolyt gelöst wird. Die Verhältnisse sind anscheinend die gleichen wie früher, nur dass der amalgamirende Stoff, Quecksilber, an Stelle des amalgamirten Stoffes, des Metalles, tritt. Ein interessanter Grenzfall ist, wenn die Elektroden überhaupt kein Metall enthalten, sondern von Elektrolyten mit verschiedenen Concentrationen des Quecksilbersalzes umspült sind Wir können dann die Concentration der Quecksilberionen in den Elektrolyten an Stelle der Quecksilberconcentration der Elektroden setzen; wir haben es mit einem Concentrationselement zu thun. Ein Beispiel dafür haben wir bereits kennen gelernt (S. 916) und es konnte an diesem Beispiel dargethan werden, dass die Werthigkeit des Mercuroions in der That gleich Eins ist.

Elemente mit Amalgamelektroden sind schon solche mit gemischten Elektroden. Wir haben jedoch die Formeln immer nur auf ein Metall basiren können, weil es sich hier um zwei scharf getrennte

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 1 (1898). — [2]) Journ. of phys. chem. 2, 551 (1899).

Klassen handelte, je nachdem das Elektrolyt das Quecksilber oder das Metall im Salz enthielt. Den Amalgamelektroden sind die legirten Elektroden an die Seite zu stellen. Herr Ostwald hat hier folgende Angaben klassificirend gemacht.

1. Die Metalle bilden ein Gemenge, aus dem sich jedes von ihnen rein ausscheiden kann, wie in den Amalgamen. Das Potential gegen ein Elektrolyt ist dann dasjenige des unedleren Metalles, desjenigen, das sich im Elektrolyt unter dem Einfluss der Anionen lösen kann. Die beiden schon behandelten Arten von Amalgamketten haben Beispiele dafür geliefert, in der einen Art war es das legirte Metall, in der anderen das legirende Quecksilber, welches sich im Elektrolyt löste. Und dementsprechend war für das Potential die Concentration einmal des Metalles, das andere Mal des Quecksilbers entscheidend (wenngleich freilich für das letztere experimentelle Bestätigungen nur im Grenzfalle, dass nur reines Quecksilber die Elektrode bildet, vorhanden sind).

2. Die Metalle lösen sich beschränkt zu einem homogenen Gebilde, das zwei Phasen darstellt. In diesem Falle kann das Potential der Legirung auf langer Strecke der Concentration von dieser unabhängig sein, und es ist geringer als das Potential des im Elektrolyt löslicheren Metalles.

Herr Herschkowitsch[1]) hat eine Menge Beispiele für ein derartiges Verhalten beigebracht. Ich führe einige an. Das Metall des Salzes der Elektrolyte war stets das im Folgenden bei der Legirung zuerst genannte. Die meisten Elektrolyte waren Sulfate, einige Chlorüre. Die Sulfate waren Normallösungen, die Chlorüre gesättigte. $\overline{N}$ bedeutet die procentische Molekelnzahl des in der Legirung zuerst genannten (unedleren) Metalles:

Cadmium-Wismuth:	P	gegen	Cadmium	constant	von	$\overline{N} = 81$	bis	1
Cadmium-Zinn:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 89$	„	9
Cadmium-Blei:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 81$	„	9
Zink-Zinn:	P	„	Zink	„	„	$\overline{N} = 94$	„	7
Zink-Antimon:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 88$	„	57
Zink-Kupfer:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 90$	„	69
Zink-Silber:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 89$	„	85
Kupfer-Silber:	P	„	Kupfer	„	„	$\overline{N} = 95$	„	83
Zinn-Kupfer:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 81$	„	30
Zinn-Silber:	P	„	„	„	„	$\overline{N} = 75$	„	33

In den beiden letzten Fällen war Zinnchlorür das Elektrolyt. An der unteren Grenze ändert sich das Potential so rasch, dass es fast springend erscheint, und dann geht es zuletzt in das Potential des edleren Metalles gegen die Bezugselektrode über. In einzelnen Fällen freilich

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 27, 123 (1898).

geschieht der Uebergang auch allmählich, so bei Kupfer-Silberlegirungen. Es mögen drei Zahlenbeispiele folgen, eines für Constanz, eines für plötzlichen Uebergang, eines für allmählichen:

Cadmium-Wismuth		Zink-Silber		Kupfer-Silber	
$\overline{N}$	$10^3 P$	$\overline{N}$	$10^3 P$	$\overline{N}$	$10^3 P$
61,1	0,0	89,0	18	94,9	11
64,5	— 0,2	86,3	22	91,3	12
38,2	0,0	85,4	26	83,2	13
17,1	— 0,4	82,6	82	57,5	13
9,5	— 0,6	80,9	198	31,3	18
4,5	— 0,4	77,1	642	23,1	27
1,1	+ 0,8	68,4	776	16,5	30
		62,9	800	6,6	37
		57,9	920	1,7	70
		41,5	886		
		0	1000		

Nur auf den Gang der Zahlen kommt es an, die absoluten Werthe sind sehr unsicher.

3. Die Metalle lösen sich gegenseitig unbeschränkt. Es lässt sich dann nichts über das Potential voraussagen, dieses ändert sich continuirlich mit der Zusammensetzung der Legirung.

4. Die Metalle bilden gemischt neue Verbindungen. Dann hängt alles von der Art der Verbindungen, ihrer Entstehung und der Concentration, in der sie vertreten sind, ab.

Hieran seien die Entwickelungen des Herrn Nernst[1]) geknüpft. Es wird eine Elektrode aus zwei Metallen gemischt und ein Elektrolyt aus zwei Salzen mit gleichem Anion und mit Kationen, die die Metalle der Elektrode sind, vorausgesetzt.

Wir unterscheiden die auf die einzelnen Componenten sich beziehenden Grössen durch 1 und 2 und haben dann, wenn $c_1^{(0)}$, $c_2^{(0)}$ diejenige Concentration der betreffenden Metallionen im Elektrolytgemisch darstellen, für welche eine Potentialdifferenz zwischen dem Metall und dem Elektrolyt nicht besteht, da es sich um das Potential eines gemischten Elektrolyts handelt, nach der allgemeinen Formel unter 24), S. 909, für das Potential des Elektrolyts gegen die betreffende Elektrode

$$2_1) \qquad P = \overline{R}\vartheta \left(N_1 \log \frac{c_1^{(0)}}{c_1} + N_2 \log \frac{c_2^{(0)}}{c_2} \right),$$

oder auch zu Folge Gleichung 26) auf S. 909

$$2_2) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \left(\frac{\nu_1}{\varepsilon_1} \log \frac{c_1^{(0)}}{c_1} + \frac{(1-\nu_1)}{\varepsilon_2} \log \frac{c_2^{(0)}}{c_2} \right).$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 539 (1897).

Diese Gleichung entspricht einer von Herrn Nernst aufgestellten, auf die wir später zurückkommen werden.

Das Elektrolyt scheidet an einer Elektrode Metalle im Gemisch aus und löst an der anderen Elektrode Metalle. Solange dieses nun in unbestimmten Verhältnissen zwischen den Metallen geschieht, kann von einem eindeutigen Potentialwerth nicht gesprochen werden. Erst wenn sowohl bei der Ausscheidung wie bei der Ablagerung feste Verhältnisse erreicht sind, haben wir auch eindeutige Potentialwerthe. Diese Verhältnisse müssen auch fortdauern, wenn kein Strom besteht, sie stellen dann einen Gleichgewichtszustand zwischen dem gemischten Elektrolyt und den beiden Metallen dar. Die Bedingung aber ist nach den Lehren der Dissociationstheorie

$$3_1) \qquad \left(\frac{c_1^{(0)}}{c_1}\right)^{\frac{1}{\varepsilon_1}} = \left(\frac{c_2^{(0)}}{c_2}\right)^{\frac{1}{\varepsilon_2}}.$$

Fliesst ein Strom, so braucht diese Bedingung freilich nicht erfüllt zu sein. Allein wenn wir so schwache Ströme nehmen, dass alle Aenderungen im Elektrolyt und an den Elektroden durch Gleichgewichtszustände gehen, dürfen wir sie bestehen lassen. Alsdann verwandelt sich die Gleichung 2_2) in

$$4) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_1 e} \log \frac{c_1^{(0)}}{c_1} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon_2 e} \log \frac{c_2^{(0)}}{c_2},$$

welche Formel gleichfalls von Herrn Nernst herrührt. Nun sind die beiden Grössen rechter Hand die Potentiale der einzelnen Metalle als Elektroden gegen das Elektrolyt mit dem entsprechenden Salz in der thatsächlichen Concentration. Nennen wir diese Potentiale P', P'', so wäre hiernach

$$5) \qquad P = P' = P''.$$

Diese Gleichung nun gilt allgemein für eine beliebig gemischte Elektrode in einem entsprechend gemischten Elektrolyt. Man hat

$$6) \quad P = P' = P'' = P''' = \cdots = + \frac{1}{\varkappa}(P' + P'' + P'' + \cdots + P^{(\varkappa)}).$$

Also ist das Potential einer gemischten Elektrode, deren Metalle keine Wirkungen auf einander ausüben, gleich dem Potential jedes ihrer Metalle gegen das Elektrolyt, dieses in der bestehenden Concentration des das Metall enthaltenden Salzes, und auch gleich dem Durchschnitt der Potentiale aller Metalle gegen das Elektrolyt.

Aus der Gleichung unter 3_1) ergiebt sich

$$3_2) \qquad \frac{c_2^{\frac{1}{\varepsilon_2}}}{c_1^{\frac{1}{\varepsilon_1}}} = \frac{c_2^{(0)\frac{1}{\varepsilon_2}}}{c_1^{(0)\frac{1}{\varepsilon_1}}}.$$

Für gleichwerthige Metalle folgt hieraus

7) $$\frac{c_2}{c_1} = \frac{c_2^{(0)}}{c_1^{(0)}}.$$

Sind die beiden Metalle, welche die Elektrode zusammensetzen, unabhängig von einander, so dass sie mehr eine Art Gemenge bilden, wie in dem Fall unter 1) der Ostwald'schen Eintheilung, so wird die Grösse rechter Hand in 3_2) oder 4) eine von der Zusammensetzung dieser Elektrode unabhängige Grösse darstellen. Trifft das jedoch nicht zu, wie in den Fällen unter 2) und 3) jener Eintheilung, so kann man mit einiger Wahrscheinlichkeit jedes der $c^{(0)}$ proportional der Concentration des betreffenden Metalles in der Elektrode ansetzen. Sind diese Concentrationen c_1', c_2', so wäre also

8) $$c_1^{(0)} = k_1 c_1', \quad c_2^{(0)} = k_2 c_2'$$

und

9) $$\frac{c_1^{\frac{1}{\varepsilon_1}}}{c_2^{\frac{1}{\varepsilon_2}}} = \frac{c_1'^{\frac{1}{\varepsilon_1}} k_1^{\frac{1}{\varepsilon_1}}}{c_2'^{\frac{1}{\varepsilon_2}} k_2^{\frac{1}{\varepsilon_2}}},$$

und für gleichwerthige Metalle

10) $$\frac{c_1}{c_2} = \frac{k_1}{k_2}\frac{c_1'}{c_2'} = k\,c',$$

falls c' die Concentration eines der Elektrodenmetalle im Verhältniss zum anderen bedeutet. Statt der Concentrationen der Metallionen kann man bei hinreichender Verdünnung auch die der Salze in der Lösung annehmen. Mit dieser letzteren Annahme hat Herr Ogg [1]) die Formel 10) geprüft. Das Elektrolyt war eine Mischung von Silberchlorid und Quecksilberchlorid in Lösung bei 82° C., die Elektrode also ein Silberamalgam. Es fand sich:

c_{AgCl}	c_{HgCl}	c'_{Ag}	$k = \frac{c_{AgCl}}{c_{HgCl}\, c'_{Ag}}$
0,0259	2,4288	0,0067	1,59
0,0577	2,3505	0,0091	2,69
0,0871	2,2767	0,0133	2,87
0,1171	2,1999	0,0162	3,28
0,1443	2,1207	0,0227	2,99
0,1720	2,0606	0,0281	2,97
0,1999	1,9874	0,0333	3,01
0,2298	1,9123	0,0370	3,24
0,2587	1,8390	0,0415	3,39
0,2851	1,7797	0,0479	3,31

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 22, 536 (1897).

Mit Ausschluss der ersten Zahl für k stimmen die anderen Werthe, wenn man „die Schwierigkeit der Experimente bei dieser Temperatur" berücksichtigt, ganz gut mit einander überein.

Eigenthümlich ist, dass die Grössen ν [Formel 2_3)], deren Einführung einfach aus dem Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse folgt, gleichwohl für die elektromotorische Kraft schliesslich ohne Bedeutung sein sollen. Diese Kraft berechnet sich vielmehr so, wie wenn nur ein Metall in der Elektrode und ein Elektrolyt vorhanden wäre. Das ist also eine Folge des angenommenen Gleichgewichtes. Herr Nernst sagt: die Processe der Abscheidung und Auflösung der Metalle müssen sich so vollziehen, „dass an der Grenzfläche das chemische Gleichgewicht in jedem Augenblicke gewahrt bleibt (andernfalls würde sich das Gleichgewicht secundär von selbst herstellen, und die elektrochemischen Processe hörten auf, reversibel zu sein, was höchst unwahrscheinlich ist)". Offenbar entspricht diese Schlussweise der in der Mechanik allgemein bei Ableitung der Bewegungsgleichungen angewendeten.

Sehen wir noch zu, wie gross die Zahl der Möglichkeiten für ein Gleichgewicht ist. Wir haben, wenn es sich um eine Lösung in einem Lösungsmittel handelt, zunächst die beiden Phasen der Lösung und des Lösungsmittels, andere Phasen liefert die Elektrode. Im einfachsten Falle, wenn sie eine isotrope Lösung (Amalgam oder Legirung) zweier Metalle in einander darstellt, bedeutet sie wie die Lösung des Elektrolyts nur eine Phase. Dieses tritt ein bei unbeschränkt in einander lösbaren Metallen. Ist sie nur ein Gemenge zweier Metalle, so stellt sie zwei Phasen dar. In zwei Phasen kann sie aus einer auch übergehen, wenn die Metalle beschränkt in einander lösbar sind. Nämlich, sobald die Grenze der Lösbarkeit überschritten ist, die Elektrode an einem der Metalle gesättigt ist, wird sich der Ueberschuss dieses Metalles an der Elektrode oder auch in ihr ausscheiden. Die Elektrode ist zugleich eine Lösung und ein Gemenge. Also wir haben insgesammt vier Phasen oder drei Phasen. Was die Zahl der Variabeln anbetrifft, so giebt das Lösungsmittel eine Concentration, das Elektrolyt sechs Concentrationen (der beiden Salze und der zwei Ionenpaare), die Elektrode zwei Concentrationen, so dass wir insgesammt neun Concentrationen haben. Zwischen diesen bestehen zwei Gleichungen, welche besagen, dass die sieben ersten und die zwei letzten Concentrationen je zu einer sich zusammensetzen. Sodann zwei Gleichungen für die Ionenpaare, die die Entstehung ihrer Theile aus je einer Molekel der beiden Salze feststellen. Ferner für die beiden Kationen wie für die beiden Anionen je eine Gleichung aus dem Faraday'schen Gesetz. Das giebt insgesammt sechs Gleichungen. Temperatur und Druck sollten wir unveränderlich halten.

Mit einer ganz gemengten Elektrode haben wir dann einen Freiheitsgrad. Setzen wir also zwischen den Metallionen die Beziehung

fest, dass die Gesammtconcentration im Elektrolyt constant bleiben soll, so ist das ganze System invariant, wie auch die Einzelconcentrationen dieser Ionen variiren mögen, und es ist auch von der Zusammensetzung der Elektrode unabhängig. Also hat dann auch nach Gleichung 4) das Potential immer nur den gleichen Werth, und zwar wesentlich den des besonders löslichen (unedleren) Metalles. Das sind Fälle, die Herr Herschkowitsch in seinen experimentellen Untersuchungen als vorhanden nachgewiesen hat.

Stellt jedoch die Elektrode nur eine Phase dar als isotrope Lösung, so wäre an sich das System schon von vornherein invariant, da nur drei Phasen und drei Variable vorhanden sind (mit Ausnahme von Druck und Temperatur). Allein, da alsdann $c^{(0)}$ auch von der Zusammensetzung der Elektrode abhängen wird, kommt eine neue Variable hinein und das Potential variirt nach der Zusammensetzung der Elektrode.

Nun kann noch die Elektrode in der schon angegebenen Weise zugleich eine Lösung und ein Gemenge bilden. Alsdann wird mit Variirung ihrer Zusammensetzung, solange die Sättigung nicht erreicht ist, das Potential variiren, dann, wenn die Sättigung überschritten ist, das Potential eine Strecke hindurch constant bleiben, zuletzt, wenn der eine Bestandtheil im Verschwinden begriffen ist und ein Gleichgewicht des Elektrolyts gegen beide Metalle überhaupt nicht mehr hergestellt werden kann, das Potential wieder variiren. Auch dieses Verhalten tritt schon bei den Versuchen des Herrn Herschkowitsch[1]) hervor. Ich führe jedoch noch ein weiteres Beispiel an.

Herr Shephard[2]) giebt nämlich für eine Blei-Wismuthelektrode in gesättigter Bleichloridlösung:

Proc. der Elektrode an Bi	$10^3 P$	Proc. der Elektrode an Bi	$10^3 P$
2	1,12	80	2,57
5	1,35	90	2,57
10	2,57	95	3,50
30	2,50	98	4,50
50	2,50	100	323,10
70	2,61		

Zunächst sieht man auch hier, wie plötzlich das Potential nach 98 Proc. Bi ansteigt. Sodann ist es von 2 bis 10 Proc. Bi variabel. Daraus wird geschlossen, dass die Elektrode bis zu 10 Proc. Bi nur eine Phase bildet, eine Lösung von Wismuth in Blei. Von 10 Proc. Bi ab bis 90 Proc. Bi bleibt das Potential constant. Also muss die Elek-

[1]) Ebenso bei denen des Herrn Jäger, Wied. Ann. 65, 106 (1898). — [2]) Jahn, Grundriss der Elektrochemie, S. 401 (1905).

trode in diesem Bereiche eine Mischung von zwei unabhängigen Phasen bilden, als welche angenommen werden 10 Proc. Pb + 90 Proc. Bi und 90 Proc. Pb + 10 Proc. Bi. Darauf soll die Elektrode wieder nur eine Phase geben, „offenbar eine homogene Auflösung der wismuthreichen Legirung in Wismuth". Vielleicht aber gewinnen bei dieser geringen Concentrirung des Bleies die Wismuthionen mehr und mehr an Bedeutung. Diese letztere Auseinandersetzung greift schon in das Gebiet der Elektroden ein, deren Metalle Verbindungen bilden.

Betrachtungen dieser Art sind von Herrn Reinders[1]) angestellt. Wie ausserordentlich unsicher sie sind, braucht kaum hervorgehoben zu werden.

Wenden wir noch die Gleichung 28), S. 909 in Verbindung mit Gleichung 4) an, so ergiebt sich für unseren Fall

$$11) \qquad \nu_1 = \frac{c_1^{(0)}}{c_1^{(0)} + c_2^{(0)}}, \quad \nu_2 = \frac{c_2^{(0)}}{c_1^{(0)} + c_2^{(0)}},$$

Gleichungen, die wiederum Herr Nernst zuerst aufgestellt hat. Hiernach haben wir auch

$$12) \qquad \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{c_1^{(0)}}{c_2^{(0)}}.$$

Da die abgeschiedenen Metallmengen proportional sind den mitgeführten Elektricitätsmengen, so hängt das Verhältniss dieser abgeschiedenen Mengen ab von dem Verhältniss der Grenzconcentrationen, d. h. derjenigen Concentrationen der Ionen, bei denen sie gegen das entsprechende Metall der Elektrode eine Spannung nicht mehr aufweisen. Daraus folgt, dass eine Scheidung zweier Metalle auf elektrolytischem Wege um so weniger angängig ist, je näher die Grenzconcentrationen der Metalle einander stehen, und um so leichter, je mehr diese Concentrationen von einander abweichen. Diese Concentrationen hängen von den Eigenschaften des Elektrolyts ab, und wir werden später sehen, welche besondere physikalische Bedeutung Herr Nernst ihnen zugeschrieben und wahrscheinlich gemacht hat. Praktisch ist die Untersuchung der Verhältnisse bei gemischten Elektrolyten und gemischten Elektroden von der höchsten Wichtigkeit. Theoretisch kennt man zwar die schon gegebenen allgemeinen Gleichungen, aber die einzelnen Fälle sind noch kaum zu verfolgen. Doch werden wir noch ein weiteres, von Herrn Sammet sehr gut durchgearbeitetes Beispiel kennen lernen (S. 1005).

e) Elektrolytische Thermoketten.

Wir haben bis jetzt nur von den Concentrationen als den Veränderlichen gesprochen, nicht von Druck und Temperatur. Wir nehmen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 225 (1903).

nunmehr an, dass die Concentrationen constant bleiben, die Temperatur aber variiren soll. Damit gewinnen wir Verhältnisse, wie sie bei den Thermoketten walten. Vom Thomsoneffekt sehen wir ab; es kommen nur Temperaturdifferenzen an den Berührungsflächen in Frage. Da wir für irgend eine umkehrbare Grenzfläche (Elektrode) als elektromotorische Kraft setzen können

$$1) \qquad P = A + \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log K,$$

woselbst A nur von Temperatur und Druck, K nur von Concentrationen abhängig ist, so haben wir für zwei Grenzflächen 1 und 2 mit verschiedenen Temperaturen ϑ', ϑ als Potentialdifferenz

$$2) \qquad P' - P = A' - A + \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} (\vartheta' \log K' - \vartheta \log K).$$

Wir nehmen an, dass es sich nur um ein und dasselbe Elektrolyt handelt, so dass das Element aus zwei gleichen Elektroden und einem Elektrolyt besteht, dann ist $K' = K$ und

$$3_1) \qquad P' - P = A' - A + \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} (\vartheta' - \vartheta) \log K.$$

Das ist also die Gleichung für den einfachsten Fall eines elektrolytischen Thermoelementes. Da die Grösse $A' - A$ kaum je bekannt ist, schalten wir zu diesem Element entgegengesetzt ein zweites mit anderen Concentrationen, aber gleichem Elektrolyt und gleichen Elektroden. Wir haben dann für die Combination

$$4) \qquad (P' - P)_2 - (P' - P)_1 = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} (\vartheta' - \vartheta) \log \frac{K_2}{K_1}.$$

Im einfachsten Falle eines binären Elektrolyts kann man K_1 und K_2 in gleicher Weise proportional setzen der Concentration des Elektrolyts. Ist diese (c_1) und (c_2), so hat man also

$$5) \qquad (P' - P)_2 - (P' - P)_1 = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} (\vartheta' - \vartheta) \log \frac{(c_2)}{(c_1)}.$$

Herr Nernst[1]), von dem diese Formel herrührt, hat sie auch selbst eingehend geprüft. Setzen wir

$$6) \qquad \frac{E_2 - E_1}{(\vartheta' - \vartheta) \log \frac{(c_2)}{(c_1)}} = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} = C; \quad E_2 = (P' - P)_2, \quad E_1 = (P' - P)_1,$$

so muss die Grösse C sowohl von $\vartheta' - \vartheta$ als von $\frac{(c_2)}{(c_1)}$ unabhängig sein. Folgende Zusammenstellung enthält seine Ermittelungen für drei Elek-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 169 (1889).

trolyte und polarisationsfreie Elektroden. Das Schema der Ketten war z. B. für HCl als Elektrolyt

$$Hg \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, \underset{\vartheta}{HCl} \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, \underset{\vartheta'}{Hg} \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, \underset{\vartheta'}{HCl} \,|\, Hg_2Cl_2 \,|\, \underset{\vartheta}{Hg}.$$

Elektrolyt: Chlorwasserstoff Elektroden: $Hg \mid Hg_2Cl_2$							Elektrolyt: Natron Elektroden: $Hg \mid HgO$							Elektrolyt: Chlorlithium Elektroden: $Hg \mid Hg_2Cl_2$						
(c_1)	(c_2)	τ'	τ	$-E_1$	$-E_2$	C	(c_1)	(c_2)	τ'	τ	$-E_1$	$-E_2$	C	(c_1)	(c_2)	τ'	τ	$-E_1$	$-E_2$	C
0,2	0,1	30	0	104	132	1,30	0,24	0,06	37	0	154	192	0,91	0,1	0,01	30	0	195	254	0,8
0,2	0,01	22	8	50	85	0,83	0,24	0,015	22	5	72	99	0,58	0,1	0,01	22	8	94	126	0,8
0,1	0,01	30	0	132	179	0,69	0,06	0,015	37	0	192	223	0,60							0,8
0,1	0,01	24	5	82	115	0,76							0,70							
						0,90														

Der Strom floss in den Elementen stets von der kälteren zur wärmeren Seite.

Die E sind in Millivolt gegeben, die Zahlen für C mit 10^4 multiplicirt. Letztere Zahlen weichen in jedem Elektrolyt in der That nicht viel von einander ab und sie stimmen auch für die verschiedenen Elektrolyte ganz gut. Das Gesammtmittel beträgt $0{,}84 \times 10^{-4}$. Theoretisch sollte sie sein $0{,}87 \times 10^{-4}$. Also Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung ist auch absolut vorhanden.

Für jedes der Theilelemente hat man statt der Gleichung 3_1) auch

$$3_2) \qquad E = P' - P = A' - A + \frac{R}{\varepsilon e}(\vartheta' - \vartheta) \log (c).$$

Da die E negativ sind, muss $A' - A$ ebenfalls negativ sein, also muss mit wachsendem (c) jedes der E absolut abnehmen. Das trifft nach der obigen Zusammenstellung zu, denn indem $(c_1) > (c_2)$ ist, findet sich immer absolut $E_1 < E_2$.

Ebenso ist für das gleiche Temperaturintervall dasjenige E_1 und E_2 das absolut kleinere, dem das grössere (c) zugehört.

Die Formeln 5) und 6) sowie die Versuche beziehen sich, wie man sieht, auf reversible Anion-Thermoelemente. Für Kation-Thermoelemente gelten die gleichen Formeln nur mit entgegengesetztem Zeichen des Temperaturgliedes. Also wird

$$7) \qquad P' - P = A' - A - \frac{\overline{R}(\vartheta' - \vartheta)}{\varepsilon e} \log (c),$$

$$8) \qquad E_2 - E_1 = -\frac{\overline{R}(\vartheta' - \vartheta)}{\varepsilon e} \log \frac{(c_2)}{(c_1)}.$$

Ist auch hier $A' - A$ negativ, so sollte $P' - P$ mit wachsendem (c) absolut wachsen. Ist jedoch $A' - A$ positiv, so muss $P' - P$ mit

wachsendem (c) absolut abnehmen. Eine umfangreiche Reihe von Messungen hat Herr Hagenbach[1]) ausgeführt. Ich kann aus seinen Angaben nicht ersehen, in welchem Sinne die elektromotorischen Kräfte gerechnet sind. Entsprach der Sinn dem von Herrn Nernst gewählten, so muss das Zeichen der von ihm mitgetheilten Zahlen das gleiche sein wie bei dem Genannten, welches hier mit Herrn Jahn als negativ angenommen ist. Also wird die erste Alternative zutreffen. In allen Fällen nun sinkt in der That die elektromotorische Kraft mit fallender Concentration, steigender Verdünnung. Allein in einigen Fällen beginnt sie, wenn die Verdünnung eine gewisse Höhe überschritten hat, wieder zu steigen. Diese Umkehrverdünnung liegt bei etwa $10^{-3}\,\varphi = 5000$, und da das Wiederansteigen bei solchen Elektrolyten gerade festgestellt ist, für welche Beobachtungen noch oberhalb dieser Verdünnung vorhanden sind, kann mit Bezug auf die anderen Elektrolyte nicht behauptet werden, dass bei ihnen ein Wiederansteigen nicht vorhanden sei. Hier liegt dann freilich eine Schwierigkeit in der Theorie vor. Auch quantitativ entsprechen Herrn Hagenbach's Versuche der Theorie nicht. Da in seinen Versuchen $log \frac{(c_2)}{(c_1)}$ und ebenso $\vartheta' - \vartheta$ immer einen und denselben Werth hatten (nämlich für $CdSO_4$ war $log \frac{(c_2)}{(c_1)} = log\ 2$, für alle anderen Elektrolyte $= log\ 10$, und $\vartheta' - \vartheta$ war immer 70^0), so sollten die Differenzen auf einander folgender von ihm beobachteter Potentiale für jedes Elektrolyt einander gleich sein. Das trifft aber keineswegs zu. Ich lasse diese Differenzen folgen, und zwar in 10^4 Volt.

$CdSO_4$

+62, −57, −39, −94, −94, −56, −99, −121, −72, −133, −127, −256

$CdCl_2$	$CdBr_2$	CdJ_2
−61, −241, −207	−187, −478, −277, −343	−161, −1001, +47, +106

$Cd(NO_3)_2$	$PbCl_2$	$Pb(NO_3)_2$
−280, −924?, +334	−49, −866	−87, −718

Diese Ergebnisse sind also für die Theorie nicht günstig (vergl. weiter S. 1000).

Ich schliesse noch diesen einfacheren Ermittelungen eine Reihe weiterer an.

Bei den Untersuchungen des Herrn Gockel[2]) waren die Elemente nach dem Schema des Herrn Nernst zusammengesetzt, nämlich:

Hg | festes Hg-Salz | Elektrolyt | festes Hg-Salz | Hg
kalt erwärmt

Die Elektroden waren unpolarisirbar, die Temperaturen gingen nur bis 35^0 C., so dass die thermoelektrischen Kräfte lediglich als der Tem-

[1]) Wiedem. Ann. 58, 20 (1896). — [2]) Ibid. 50, 696 (1893).

peraturdifferenz zwischen der erwämten und kalten Contactstelle des Elektrolyts proportional angesehen werden konnten. Die Concentration des Elektrolyts wurde in Grammolekeln im Liter Lösung gemessen, also in $10^3\,\eta$ nach unseren Bezeichnungen. Die Lösungen selbst wurden bei 18° C. hergestellt. Die Werthe $P' - P$ werden sich gleichfalls auf diese Temperatur beziehen. Ich lasse einige Zahlen folgen. Die thermoelektrischen Kräfte sind in Volt ausgedrückt. Die Leitungen waren Platindrähte. Ihre thermoelektrische Differenz gegen das Quecksilber wurde als zu geringfügig vernachlässigt. In allen Fällen ging der Strom aussen von der erwärmten Stelle zur kalten, es ist deshalb von der Angabe eines Zeichens für $P' - P$ abgesehen. Alles andere muss einzeln angegeben werden. Die Lösungen waren wie immer wässerige. (Vergleiche die Tabellen auf S. 997.)

Man sieht, dass die weniger dissociirbaren Sulfate erheblich geringere thermoelektrische Kräfte aufweisen als die anderen Elektrolyte. Da nun mit der Verdünnung im Allgemeinen auch die Dissociation zunimmt, so würde man von vornherein erwarten, dass bei einem und demselben Elektrolyt die thermoelektrische Kraft mit fallender Concentration anwächst. Das trifft auch, wie die obigen Zahlen lehren, in der Regel zu. Doch sind nicht wenige Beispiele dafür vorhanden, dass die Kraft zuerst abnimmt, um dann freilich wieder zu steigen. Dass diese Kraft mit wachsender Verdünnung ständig sinkt, lässt sich in keinem Falle mit einiger Wahrscheinlichkeit entnehmen. Da mit der Dissociation auch die Leitfähigkeit in der Regel wächst, wird man auch sagen können, dass die thermoelektrische Kraft von Elektrolyt zu Elektrolyt und innerhalb eines Elektrolyts im Allgemeinen mit der Leitfähigkeit steigt. Dieses wird durch bald zu erwähnende Versuche des Herrn Ebeling bestätigt.

Herr Gockel macht noch darauf aufmerksam, dass bei gleicher Concentration die thermoelektrische Kraft für analoge Elektrolyte fast gleiche Grösse aufweist. So beträgt sie für die Chloride KCl, $NaCl$, NH_4Cl, $LiCl$ bei $10^3\eta = 0{,}1$ zwischen 623 und 700, für die $^1/_2\,CaCl_2$, $^1/_2\,SrCl_2$, $^1/_2\,BaCl_2$, $^1/_2\,CuCl_2$, $^1/_2\,CdCl_2$ bei $10^3\eta = 0{,}2$ zwischen 625 und 789, für die Sulfate bei $10^3\eta = 0{,}2$ zwischen 323 und 387, eine Gesetzmässigkeit, die abermals diese Kräfte mit den Leitfähigkeiten in Beziehung bringt.

Der Genannte hat auch Elemente untersucht mit Silber und Silbersalzen an Stelle von Quecksilber und Quecksilbersalzen als Elektroden. Die Ergebnisse stimmen mit den obigen sogar quantitativ überein.

Nun die Bestimmungen des Herrn Ebeling[1]). Die eine Contactstelle befand sich stets auf 0° C., die zweite auf 20°, oder 35°, oder 47° C.

[1]) Wiedem. Ann. 30, 530 (1887).

a) Depolarisator Hg_2Cl_2.

K Cl		Na Cl		NH_4Cl		Li Cl		$\frac{1}{2}$ Ca Cl_2		$\frac{1}{2}$ Zn Cl_2		$\frac{1}{2}$ Cd Cl_2		H Cl	
$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$
3	391	4,4	180	4	527	0,1	660[1])	7,0	312	7,0	739	2,7	681	6,6	257
1	600	2,0	212	2	490	0,01	875[1])	6,0	336	5,5	833	1,4	702	5,4	244
0,5	717	0,1	670	1	539			5,2	458	3,5	676	0,5	721	3,4	181
0,2	680	0,1	400[1])	0,5	546			2,0	551	2,0	438	0,25	789	1,2	239
0,1	700[1])			0,1	623			0,2	625	1,0	675			0,5	318
										0,2	779			0,2	351[1])
														0,1	416
														0,01	603[1])

b) Depolarisator Hg_2Br_2.

K Br		Na Br		NH_4Br	
$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$
1	856	1	855	1	925
0,5	890	0,5	882	0,5	966
0,1	1073	0,1	944	0,1	1022

c) Depolarisator Hg_2SO_4.

$\frac{1}{2}$ Na_2SO_4		$\frac{1}{2}$ $(NH_4)_2SO_4$		$\frac{1}{2}$ $MgSO_4$		$\frac{1}{2}$ $ZnSO_4$		$\frac{1}{2}$ $CdSO_4$		$\frac{1}{2}$ $CuSO_4$		$\frac{1}{2}$ H_2SO_4	
$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$	$10^3\,\eta$	$10^6\,E$
gesättigt	231	0,2	339	gesättigt	288	gesättigt	zu schwach	5,0	443	gesättigt	193	1	339
0,3	347	0,1	373	1,0	310	4	262	3,0	345	1	309	0,2	326
				0,2	323	2	240	2,0	322	0,2	352		
						1	235	1,0	348				
						0,2	356	0,2	387				

[1]) Nach Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 169 (1889).

Es zeigte sich zunächst, dass die thermoelektrische Kraft, wie bei Metallen, nicht immer der Temperaturdifferenz der Contactstellen proportional sich verhielt (Bd. 3, 1, S. 354 ff.). Zwar wuchs sie stets mit steigender Temperaturdifferenz, jedoch rascher als diese Differenz anstieg. So war sie für amalgamirtes Zink, Zn (*a*) in Berührung mit Zinknitrat, in einer Concentration von 5,6 Gewichtsprocent bei 20° Temperaturdifferenz 0,023 564 und bei 35° schon 0,060 258 in Einheiten der Kraft eines Calomelelements, und ähnlich verhielt sie sich in vielen anderen Fällen.

Mit der Concentration der Lösung stieg die Kraft bald an, bald nahm sie ab. Folgende Tabelle für $E_{20^\circ C.}$ zeigt diesen Gang. Um die Zahlen auf Volt zu beziehen, hat man sie mit 1,0542 $\frac{cm^{3/2} g^{1/2}}{sec^2}$ zu multipliciren, welche die elektromotorische Kraft des zur Vergleichung benutzten Calomelelements sein soll. Sie sind dann noch mit 10^{-5} zu multipliciren. Der Strom geht im Element von der kalten Elektrode zur warmen.

Gewichtsprocente P der Lösung	E bei 20° C.				
	$Cu \mid CuSO_4$	$Zn(a) \mid ZnSO_4$	$Cu \mid Cu(NO_3)_2$	$Zn(a) \mid Zn(NO_3)_2$	$Zn(a) \mid ZnCl_2$
5	—	1465	1130	2238	1129
10	1100	1495	1137	2438	1029
15	1360	1514	1109	1732	951
20	1530	1517	1209	1629	971
25	—	1484	1219	2027	995
30	—	1466	1163	1710	1018
35	—	—	1094	1474	1045
40	—	—	—	—	1064
45	—	—	—	—	1086
50	—	—	—	—	1066
55	—	—	—	—	1001
60	—	—	—	—	813
69	—	—	—	—	368

Man sieht aus diesen Zahlen, dass sich nicht viel über den Einfluss der Concentration voraussagen lässt. Die vollständigste Reihe von Bestimmungen ergiebt, dass die thermoelektrische Kraft mit steigendem Salzgehalt erst fällt, dann steigt, dann wieder fällt. Herr Ebeling macht aber darauf aufmerksam, dass die Maxima der thermoelektrischen Kraft fast für die gleichen Concentrationen auftreten, auf welche Maxima der Leitfähigkeit fallen. Da übrigens die Versuche des Genannten ziemlich exact zu sein scheinen, sei noch die folgende Tabelle für die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur-

differenz mitgetheilt, aus der sich also diese Kraft für je 1° C. solcher Temperaturdifferenz ableiten lässt [1]).

$Cu \mid CuSO_4$			$Zn\,(a) \mid ZnSO_4$			
P	E_{20}	E_{35}	P	E_{20}	E_{35}	E_{47}
6,08	1402	2509	2,92	1451	2671	—
9,65	1077	2254	5,47	1475	2710	—
12,08	1116	2162	10,25	1495	2706	—
16,49	1472	2908	12,23	1509	2732	—
			13,85	1511	2736	—
			20,70	1511	2710	—
			25,97	1479	2702	—
			33,27	1447	2591	3518

$Zn\,(a) \mid ZnCl_2$			$Cu \mid Cu(NO_3)_2$			$Zn\,(a) \mid Zn(NO_3)_2$		
P	E_{20}	E_{35}	P	E_{20}	E_{35}	P	E_{20}	E_{35}
34	1041	1863	2,8	1131	2237	5,6	2356	6026
48,4	1097	1907	8,5	1162	2107	8,5	2930?	5242
54,2	1004	1743	28,6	1182	2195	15,1	1729	3329
			35	1094	2028	28	1804	3273

Die schon erwähnten Versuche des Herrn A. Hagenbach [2]) stehen mit den oben besprochenen darin in Einklang, dass auch nach ihnen die Kraft rascher anwächst als die Temperaturdifferenz der Berührungsstellen und dass sie von der Concentration abhängig ist. Bei Combinationen mit Elektroden aus dem Metall des Salzes zeigte sich jedoch, dass die Kraft wenigstens bei höheren Temperaturen der wärmeren Berührungsstelle mit wachsender Concentration stetig fiel, also kein Maximum aufwies. Bei niedrigen Temperaturen war ein solches Maximum mitunter angedeutet. Die Temperatur der kalten Berührungsstelle betrug dabei zwischen 8 und 33°, die der warmen bis zu 80°. Ein Maximum fand sich noch bis zu etwa 30°, darüber hinaus nicht mehr mit Sicherheit. Im Uebrigen war die Abhängigkeit von der Concentration sehr bedeutend. So fiel bei $Zn\,(a) \mid ZnCl_2 \mid Zn\,(a)$ die Kraft bei 80° C. der erwärmten Berührungsfläche von 0,0480 Volt bei $10^3\,\eta = 0{,}0895$ auf 0,0164 Volt bei $10^3\,\eta = 14{,}5$, also auf den dritten Theil des Werthes. Selbst bei 25° C. ging der Abfall insgesammt doch bis auf die Hälfte (von 0,0022 auf 0,0012). Der Genannte hat auch die Combinationen mit Elektroden untersucht, die nicht aus dem Metall des Salzes bestanden, nämlich mit Platinelektroden. Die Salze waren Sulfate ($ZnSO_4$, $CuSO_4$, $CoSO_4$, $CdSO_4$, $Cr_2(SO_4)_3$, K_2SO_4) und Chloride ($CuCl_2$, $CdCl_2$). Auch

[1]) Vergl. auch Brander, Wiedem. Ann. 37, 457 (1889). — [2]) Wiedem. Ann. 53, 447 (1894).

hier fand sich starke Abhängigkeit von der Concentration der Lösung, die aber nicht so einfach war, wie bei den Combinationen mit Elektroden aus dem Metall des Salzes. Es zeigten sich deutlich Maxima und Minima der Kraft. Ja letztere wechselte auch nach Temperatur und Concentration ihr Zeichen. Es genügt, ein Beispiel anzuführen für $Pt|ZnSO_4|Pt$. Die Temperatur der kalten Berührungsstelle war 15°. Die Zahlen sind Volt, dividirt durch 1,060. Positive Zahlen bedeuten, dass der Thermostrom innen von der kalten Elektrode zur warmen, aussen umgekehrt, von der warmen Elektrode zur kalten geht.

Temperatur der warmen Berührungsstelle	$10^3\,\eta$					
	0,186	0,607	1,07	1,73	4,53	7,87
	$10^4\,E$					
25° C.	— 1	+ 11	+ 14	+ 11	+ 6	+ 5
30	— 3	+ 20	+ 26	+ 22	+ 7	+ 7
35	— 7	+ 26	+ 32	+ 29	+ 15	+ 7
40	— 19	+ 29	+ 37	+ 32	+ 17	+ 6
45	— 40	+ 25	+ 36	+ 30	+ 15	+ 2
50	— 64	+ 18	+ 27	+ 28	+ 10	— 6
55	— 93	— 1	+ 16	+ 16	+ 1	— 18
60	— 127	— 11	— 1	0	— 6	— 28
65	— 166	— 40	— 21	— 17	— 16	— 41
70	— 209	— 60	— 40	— 39	— 35	— 60
75	— 280	— 103	— 75	— 67	— 57	— 79
80	— 351	— 157	— 112	— 107	— 78	— 101

Umkehrung der Kraftrichtung mit steigender Temperatur findet bekanntlich auch bei der thermoelektrischen Kraft zwischen Metallen statt (Bd. 3, 1, S. 355 ff.).

Obwohl die mitgetheilten Ergebnisse nicht sehr zu Gunsten der Nernst'schen Theorie sprechen, darf man sie doch keineswegs zu Ungunsten, wenigstens nicht ihrer Grundlagen, deuten, denn die praktisch angewendeten Formeln beruhen auf einer grossen Zahl von Vernachlässigungen, über deren Zulässigkeit oder Nichtzulässigkeit sich kaum in einem Falle eine bestimmte Ansicht äussern lässt.

Das betraf alles die thermoelektrischen Kräfte zwischen Elektrolyten und Metallen.

Schaltet man ein Elektrolyt zwischen zwei gleiche Lösungen eines anderen ihm gleichwerthigen Elektrolyts ein und hält die beiden Berührungsflächen auf verschiedene Temperaturen ϑ' und ϑ, so gilt nach Gleichung 30) auf S. 928:

$$9_1) \quad E = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e}\left(\vartheta' \frac{l_1' - l_1'}{l_1' + l_1'} - \vartheta \frac{l_2' - l_2'}{l_2' + l_2'}\right) log \frac{(c_1)}{(c_2)} + P_{\vartheta'}^{(0)} - P_{\vartheta}^{(0)}.$$

Diese gleichfalls von Herrn Nernst aufgestellte Beziehung hat Herr Duane[1]) einer eingehenden Prüfung unterzogen. Nach Einsetzung der Ueberführungszahlen für das Anion geht obige Gleichung über in

$$9_2) \quad E = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} [\vartheta' (1 - 2\varepsilon_1') - \vartheta (1 - 2\varepsilon_2')] \log \frac{(c_1)}{(c_2)} + P_{\vartheta'}^{(0)} - P_{\vartheta}^{(0)}.$$

Herr Duane hat zwei Reihen von Untersuchungen angestellt. In der einen Reihe war das zweite Elektrolyt das gleiche wie das erste, nur in anderer Concentration. In der anderen war es von dem ersten auch chemisch verschieden. Nehmen wir den ersten Fall, so weichen ε_1' und ε_2' von einander nur in Folge der Temperaturdifferenz ab. Genau lassen sich die Verhältnisse wegen des Temperaturgefälles in den Lösungen ohne complicirte Rechnung nicht verfolgen. Es ist aber wenigstens eine weitere Annäherung, wenn mit dem Genannten gesetzt wird

$$\varepsilon_1' = \varepsilon_{18^\circ \mathrm{C.}} [1 + \alpha (\vartheta' - 291)], \quad \varepsilon_2' = \varepsilon_{18^\circ \mathrm{C.}} [1 + \alpha (\vartheta - 291)].$$

Alsdann ist, da für diesen Fall $P_{\vartheta'}^{(0)} = P_{\vartheta}^{(0)} = 0$ sein muss,

$$10) \quad E = \frac{\overline{R}}{\varepsilon e} (1 - 2\varepsilon_{18^\circ \mathrm{C.}}') (\vartheta' - \vartheta) \log \frac{(c_1)}{(c_2)}$$

$$- 2\varepsilon_{18^\circ \mathrm{C.}}' \alpha [\vartheta' (\vartheta' - 291) - \vartheta (\vartheta - 291)] \log \frac{(c_1)}{(c_2)}.$$

Das mit α multiplicirte Glied stellt ein Correctionsglied dar. Herr Duane benutzte die Grösse α bei KCl und NaCl, um die Formel den Beobachtungen anzupassen, bei HCl und HNO_3 berechnete er diese Grösse aus den Bestimmungen der Leitfähigkeit bei verschiedenen Temperaturen. So fand er (vergl. jedoch dieses Buch, S. 623 ff.):

für KCl:	$\alpha = +\ 0{,}000253$;	mit $\varepsilon_{18}' = 0{,}511$
„ NaCl:	$\alpha = -\ 0{,}000485$;	„ $\varepsilon_{18}' = 0{,}606$
„ HCl:	$\alpha = +\ 0{,}00500$;	„ $\varepsilon_{18}' = 0{,}180$
„ HNO_3:	$\alpha = \quad 0{,}00441$;	„ $\varepsilon_{18}' = 0{,}167$.

Zugleich ergab sich:

KCl, $\frac{(c_1)}{(c_2)} = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}1$				NaCl, $\frac{(c_1)}{(c_2)} = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}1$			
t'	τ	$-E \times 10^4$		τ'	τ	$-E \times 10^4$	
		beob.	ber.			beob.	ber.
15,3	24,8	1,97	1,85	11,7	23,3	0,97	0,96
15,5	32,1	3,55	3,29	11,9	31,7	1,21	1,42
15,7	42,1	4,76	5,37	12,1	41,8	1,63	1,94
15,9	48,5	6,35	6,74	12,3	52,2	2,24	1,94

[1]) Wiedem. Ann. **65**, 374 (1898).

HCl, $\frac{c_1}{c_2} = \frac{0{,}114}{0{,}009} = 12{,}67$				HNO_3, $\frac{(c_1)}{(c_2)} = \frac{0{,}01}{0{,}1} = 0{,}1$			
τ'	τ	$-E \times 10^4$		τ'	τ	$-E \times 10^4$	
		beob.	ber.			beob.	ber.
13,2	22,2	2,24	2,36	16,6	28,1	5,51	5,15
13,4	33,4	4,28	4,38	16,8	38,8	9,36	9,18
13,5	43,3	5,40	5,37	17,0	48,5	12,45	12,98
13,7	54,2	5,46	5,56	17,2	59,8	14,68	15,08
13,9	63,6	4,79	4,77				
14,1	72,2	3,42	3,89				

Im Allgemeinen genügt die Formel hier. Sie giebt sogar den auffallenden Gang von E bei HCl gut wieder. Das Maximum tritt hier bei etwa $\tau = 50^0$ C., $\vartheta = 323$ ein. Die Formel 9_2) giebt als Bedingung für dieses Maximum:

$$0 = 1 - 2\varepsilon_2' - 2\vartheta \frac{\partial \varepsilon_2'}{\partial \vartheta} = 1 - 2\varepsilon'_{18^0\,\mathrm{C.}}[1 + \alpha(\vartheta - 291)] - 2\vartheta\, \varepsilon'_{18^0\,\mathrm{C.}}\,\alpha,$$

woraus mit den Werthen $\varepsilon'_{18^0\,\mathrm{C.}}$ und für α folgt $\vartheta = 324$, $\tau = 51^0$ C., nahe übereinstimmend mit dem aus den Beobachtungen erschlossenen Betrage.

Bei den drei ersten Elektrolyten war die Kette nach dem Schema gebaut:

$$\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\underset{(c_1)}{X}\,|\,\underset{(c_2)}{X}\,|\,\underset{c_1}{X}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\mathrm{Hg}.$$
$$\vartheta \qquad \vartheta'$$

Bei dem letzten Elektrolyt nach dem Schema:

$$\mathrm{Hg}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,0{,}01\,\mathrm{HCl}\,|\,\underset{c_1}{\mathrm{HNO_3}}\,|\,\underset{c_2}{\mathrm{HNO_3}}\,|\,\underset{c_1}{\mathrm{HNO_3}}\,|\,0{,}01\,\mathrm{HCl}\,|\,\mathrm{Hg_2Cl_2}\,|\,\mathrm{Hg}$$

In der zweiten Art von Elementen war also das eingeschlossene Elektrolyt von anderer Art als die einschliessenden Elektrolyte.

Es kommt jetzt die vollständige Gleichung 9_2) in Betracht. Da Herr Duane bei diesen Versuchen das eingeschlossene Elektrolyt von derselben Concentration gewählt hat wie die einschliessenden Elektrolyte, ist $\frac{(c_1)}{(c_2)} = 1$, somit entfällt gerade der charakteristische Theil in der Gleichung. Es bleibt

$$E = P^{(0)}_{\vartheta'} - P^{(0)}_{\vartheta}$$

und die Versuche bieten nichts zur Prüfung der Nernst'schen Theorie[1]). Gleichwohl haben sie Bedeutung für die Erscheinung selbst. Der

[1]) Herr Duane hat die Nothwendigkeit der Glieder $P^{(0)}_{\vartheta'} - P^{(0)}_{\vartheta}$ anscheinend übersehen. Seine Bemühungen, zwischen Theorie und Erfahrung Einklang zu schaffen, mussten darum fruchtlos bleiben.

Genannte findet nämlich, dass die beobachteten elektromotorischen Kräfte fast proportional sind der Temperaturdifferenz der Berührungsflächen. Er giebt folgende Reihen:

$HCl:(c_1) = 0{,}05$ $NaCl:(c_2) = 0{,}05$				$HCl:(c_1) = 0{,}02$ $NaCl:(c_2) = 0{,}02$				$HCl:(c_1) = 0{,}02$ $KCl:(c_2) = 0{,}02$			
τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$
21,3	33,2	30,8	2,33	15,4	30,0	38,2	2,34	19,7	29,6	30,0	2,67
21,8	39,4	44,6	2,26	15,5	45,6	77,9	2,27	20,7	36,9	47,6	2,61
21,4	44,8	56,9	2,12					20,8	43,1	60,6	2,39
21,1	52,7	76,4	2,22					21,0	50,4	79,0	2,35

$KCl:(c_1) = 0{,}02$ $NaHO:(c_2) = 0{,}02$				$NaCl:(c_1) = 0{,}02$ $NaHO:(c_2) = 0{,}02$				$NaCl:(c_1) = 0{,}02$ $HNO_3:(c_2) = 0{,}02$			
τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$	τ'	τ	$10^4 E$	$\frac{10^4 E}{\tau - \tau'}$
18,8	29,1	46,2	4,27	18,8	31,8	57,4	4,26	18,5	27,6	— 25,8	— 2,88
18,8	36,9	79,2	4,18	18,0	36,1	76,5	4,23	19,3	35,1	— 57,7	— 3,51
18,8	46,8	119,0	4,07	19,0	45,8	121,7	4,37	18,6	42,6	— 95,1	— 3,79
				18,2	50,7	142,0	4,20	19,5	52,5	— 130,2	— 3,76
				19,2	58,4	175,5	4,32				

Jedenfalls wird man hiernach allgemeiner

$$P^{(0)} = P_1^{(0)} + P_2^{(0)}\vartheta + P_3^{(0)}\vartheta^2$$

ansetzen dürfen und erhalten

$$E = \left(a + b\frac{\vartheta + \vartheta'}{2}\right)(\vartheta - \vartheta'),$$

woselbst b in mehreren Fällen gleich Null anzunehmen sein wird. Es treten also auch hier Verhältnisse zu Tage, wie wir sie bei den Metallen kennen gelernt haben. Und mehr lässt sich nicht erschliessen. Doch kommen wir auf die Theorie der elektrolytischen Thermoketten noch zurück.

f) Berechnung von Dissociation, Löslichkeit, Ionenbeweglichkeit, Ueberführung u. s. f. aus elektromotorischen Kräften.

Da die Gleichungen für elektromotorische Kräfte Concentrationen von Ionen und Elektrolyten enthalten, können sie umgekehrt dazu benutzt werden, diese Concentrationen aus den elektromotorischen Kräften abzuleiten und damit Dissociation und Löslichkeit. Ein Beispiel hierfür haben wir schon kennen gelernt, es betraf die Bestimmung

des Dissociationscoëfficienten in den Ermittelungen des Herrn Knüpfer (S. 924 ff.). Hier gehen wir auf eine ausführlichere Darstellung ein.

Die Herren Bodenstein und Arthur Geiger[1]) haben die schon behandelten (S. 917 ff.) Untersuchungen des Herrn Dolezalek zu Dissociationsberechnungen benutzt. Letztere beziehen sich also auf die Dissociation des Chlorwasserstoffs. Da die Reactionsformel ist

$$2\,HCl \rightleftarrows H_2 + Cl_2,$$

so hat man

1) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left(log\,\frac{c_{H_2}\,c_{Cl_2}}{c^2_{HCl}} - log\,K\right),$$

und indem an Stelle der Concentrationen die osmotischen Drucke treten, wird

2) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left(log\,\frac{p_{H_2}\,p_{Cl_2}}{p^2_{HCl}} - log\,K\right).$$

Hierin sind p_{H_2} und p_{Cl_2} einander gleich. Also ergiebt sich mit den bekannten [S. 911, Formel 35)] Umrechnungszahlen, für 28° C.

3) $$-log_{10}K = \frac{P}{0{,}0301} - 2\,log\,\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}}.$$

Es ist zweifelhaft, ob diese Formel hier, wo es sich noch um Uebergänge zu anderen Drucken handelt, angewendet werden darf (S. 917). Nachdem Herr Dolezalek seine Zahlen für diesen Uebergang corrigirt hat (S. 918), darf man die Zweifel wohl fallen lassen. Der Druck p_{H_2} ist gleich $B - p_{HCl}$. Demnach haben wir nach den genannten Herren für einen Theil der Dolezalek'schen Bestimmungen:

p_{HCl}	$p_{H_2} - p_{Cl_2}$	P (Volt)	$log\,K$
0,24	750	1,190	— 32,58
0,69	750	1,147	— 32,25
134	621	1,005	— 32,26
189	566	0,999	— 32,36
313	442	0,981	— 32,41
337	415	0,974	— 32,33

Die Grösse K erweist sich in der That als Constante, ihr Werth ist etwa 42×10^{-34}, „d. h. bei Zimmertemperatur sind etwa $6{,}6 \times 10^{-15}$ Proc. des Chlorwasserstoffs in seine Elemente zerfallen". Das bezieht sich auf freien, nicht in Lösung befindlichen Chlorwasserstoff. Die Herren haben entsprechende Untersuchungen für Bromwasserstoff angestellt. Sie versetzten jedoch ihre Lösungen willkürlich mit Brom und mit

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 49, 70 (1904).

Wasserstoff. Dadurch bekamen die Partialdrucke dieser Stoffe von einander verschiedene Werthe. Sie erhielten bei etwa 30°:

p_{HBr}	p_{Br_2}	p_{H_2}	P (Volt)	$log\ K$	$K > 10^{20}$
12,0	0,682	742,5	0,573	— 18,48	33
2,25	1,509	753,6	0,625	— 18,49	32
1,19	1,448	760,6	0,636	— 18,31	49

Von Bromwasserstoff zerfallen also bei 30° C. etwa 6×10^{-8} Proc. in die Elemente (vergl. auch S. 1008). Um auf die Verhältnisse bei den Temperaturen zu gelangen, für welche unmittelbare Messungen der freien Dissociation vorliegen, bestimmen sie noch die Abhängigkeit des Coëfficienten K von der Temperatur. Wie Herr Knüpfer, gehen sie dazu von der Planck-van't Hoff'schen Wärmetönungsformel aus. Sie setzen [1])

$$\overline{Q}_{2\,HBr} = 24\,020 + 0{,}002\,\vartheta^2,$$
$$\overline{Q}_{2\,HCl} = 42\,820 + 0{,}002\,\vartheta^2.$$

Also wird durch Intregation der Gleichung 23) auf S. 925

$$log\,K_{HCl} = -\frac{9318}{\vartheta} + 0{,}000\,437\,\vartheta - 1{,}07,$$

$$log\,K_{HBr} = -\frac{5244}{\vartheta} + 0{,}000\,437\,\vartheta - 1{,}25.$$

Damit ergiebt sich

	ϑ	$log\ K$	K	Proc. dissociirt
HCl	1000° C.	— 9,95	1×10^{-10}	0,002
	2000° C.	— 4,81	15×10^{-6}	0,8
HBr	1000° C.	— 6,05	89×10^{-9}	0,18
	2000° C.	— 3,00	10×10^{-4}	6,0

Sollen 10 Proc. dissociirt sein, so müsste $\tau = 3000°$ C. bezw. 2000° erreichen. Das soll mit der Erfahrung einigermaassen in Einklang sein.

Zur weiteren Klarstellung lasse ich die Untersuchung des Herrn Victor Sammet [2]) folgen. Ich gebe sie möglichst vollständig als eines der besten Beispiele zur Beurtheilung der dargestellten Theorien. Sie betrifft Gleichgewichte in den Reactionen

$$6\,H^{\cdot} + 5\,X' + XO_3' \rightleftarrows 3\,X_2 + 3\,H_2O,$$

woselbst die Grösse X eines der Elemente J oder Br darstellt. Die Dissociationsgleichung in hinreichend verdünnter Lösung ist

$$4) \qquad \frac{c_H^6\, c_X^5\, c_{XO_3}}{c_{X_2}^3} = K.$$

[1]) In den Angaben auf S. 77 muss eine Verwechselung vorgefallen sein. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 641 (1905).

Der Genannte bemerkt, dass, wenn man $AgXO_3$ mit X_2 in Lösung schüttelt, die Reaction von rechts nach links geht. Schüttelt man dagegen AgX mit HXO_3 in Lösung, so geht die Reaction von links nach rechts. Durch ein combinirtes Verfahren muss also ein Gleichgewicht erzielt werden können.

Nach Herrn Luther wird angenommen, dass die obige Reaction sich in drei auf einander folgende Oxydationsvorgänge zerlegen lässt, nämlich

$$X_2 + 6\,H_2O + 10\,\ominus \rightleftarrows 2\,XO_3' + 12\,H^{\cdot}$$
$$XO_3' + 6\,H^{\cdot} \rightleftarrows X' + 3\,H_2O + 6\,\ominus,$$
$$2\,X' + 2\,\ominus \rightleftarrows X_2.$$

Hiernach wären die elektromotorischen Kräfte bei diesen Vorgängen gegen unangreifbare umkehrbare Elektroden, indem die Concentration des Wassers als Constante behandelt wird,

5) $$P' = P_0' + \frac{\overline{R}\vartheta}{10\,e}\, log\, \frac{c_H^{12}\, c_{XO_3}^2}{c_{X_2}},$$

6) $$P'' = P_0'' + \frac{\overline{R}\vartheta}{6\,e}\, log\, \frac{c_H^6\, c_{XO_3}}{c_X},$$

7) $$P''' = P_0''' + \frac{\overline{R}\vartheta}{2\,e}\, log\, \frac{c_{X_2}}{c_X^2}.$$

Hieraus folgt

8) $$P'' - P''' = P_0'' - P_0''' + \frac{\overline{R}\vartheta}{6\,e}\, log\, \frac{c_H^6\, c_{XO_3}\, c_X^5}{c_{X_2}^3},$$

9) $$P''' - P' = P_0''' - P_0' - \frac{\overline{R}\vartheta}{5\,e}\, log\, \frac{c_H^6\, c_{XO_3}\, c_X^5}{c_{X_2}^3},$$

10) $$P' - P'' = P_0' - P_0'' + \frac{\overline{R}\vartheta}{30\,e}\, log\, \frac{c_H^6\, c_{XO_3}\, c_X^5}{c_{X_2}^3},$$

Wir nehmen an, dass die Vorgänge in der Kette so langsam erfolgen, als wenn sie ständig durch Gleichgewichte gingen. Alsdann müssen nach Herrn Nernst's Theorie (S. 988) die Potentiale gegen die drei Elektroden, die eine Art gemischte Elektrode darstellen, gleich sein, und wir bekommen so

11) $$P_0''' - P_0'' = + \frac{\overline{R}\vartheta}{6\,e}\, log\, K,$$

12) $$P_0' - P_0''' = - \frac{\overline{R}\vartheta}{5\,e}\, log\, K,$$

13) $$P_0'' - P_0' = + \frac{\overline{R}\vartheta}{30\,e}\, log\, K,$$

woraus K zu berechnen ist, wenn die links stehenden Grössen bekannt sind.

Es wurde nun P' unmittelbar gemessen. Eine reine Jodsäurelösung wurde mit Jodgas bei 25° C. gesättigt, und es wurde das Potential einer in sie getauchten Platinelektrode gegen eine Normalcalomelelektrode bei 18° C. bestimmt. Die Combination war also

Pt	HJO_3, J_2	n/x KCl	n KCl | Hg Cl | Hg
positiver Pol	Lösung	Verbindungsflüssigkeit	Normalelektrode, negativer Pol

Für die Potentiale an den Berührungsflächen zwischen den Elektrolyten wurden Correctionen eingeführt, auf deren Ermittelung wir später zu sprechen kommen (S. 1024 ff.). P_0' ergiebt sich aus

$$P_0' = P' - \frac{\overline{R}\vartheta}{10e} log \frac{c_H^{12} c_{JO_3}^2}{c_{J_2}}.$$

Für die Zersetzung reiner Jodsäure in Wasser ist angenommen

$$c_H = c_{JO_3}.$$

Diese Concentrationen sind dann mittelst der Arrhenius'schen Formel aus den von Herrn Ostwald beobachteten Leitfähigkeiten der Jodsäure in verschiedenen Concentrationen ermittelt. c_{J_2} wurde unmittelbar bestimmt. Es lagen also alle Daten zur Berechnung von P_0' vor. Ich lasse die Ergebnisse folgen, aus denen zugleich die Anwendbarkeit der Formel selbst sich rechtfertigt, da P_0' immer in gleichem Betrage sich finden muss:

c_{HJO_3}	$c_H = c_{JO_3}$	P' Volt	P_0' Volt
1,0	0,41	0,841	1,450
0,1	0,072 6	0,784	1,455
0,01	0,009 2	0,710	1,455
0,001	0,000 97	0,630	1,456
0,001	0,000 97	0,666	1,458

Die Zahlen der letzten Spalte sind in der That als einander völlig gleich anzusehen.

Die gleichen Versuche wurden ausgeführt, nachdem Jodsäure in Salpetersäurelösung gelöst war. Es ist dann c_H nicht mehr gleich c_{JO_3}, vielmehr sehr erheblich bedeutender als diese Grösse. Durch Titration wurde dieses c_{JO_3} ermittelt und dann aus der Leitfähigkeit der Mischung und dem Arrhenius'schen Gesetze c_H berechnet. Es seien auch hier die Ergebnisse mitgetheilt:

c_{HJO_3}	c_{HNO_3}	c_H	c_{JO_3}	P'	P'_0
0,01	1,0	0,818	0,000 18	0,830	1,452
0,01	1,0	0,8199	0,001 8	0,842	1,450
0,1	1,0	0,836	0,018	0,857	1,454
0,001	0,1	0,0932	0,000 66	0,771	1,452
0,01	0,1	0,1035	0,006 5	0,790	1,457
0,1	0,1	0,1430	0,056	0,803	1,451
0,01	0,01	0,0187	0,090	0,741	1,459
0,001	0,01	0,0107	0,000 95	0,690	1,451

Wiederum vollständige Uebereinstimmung mit der Theorie.

Es bedarf noch der Kenntniss einer anderen der Grössen P_0. Hierfür wurde P_0''' gewählt, die also eine Jod-Jodionelektrode betrifft. Eine Jodkaliumlösung wurde mit Jod gesättigt, es entsteht dabei Trijodkalium, KJ_3. Nach Untersuchungen von Noyes und Seidensticker wurde angenommen, dass beide Kaliumverbindungen zu gleichen Theilen vorhanden sind, und ferner, dass ihre Dissociation die gleiche sei. Aus der Leitfähigkeit und der Arrhenius'schen Formel ergab sich dann diese Dissociation, und unter der Annahme, dass $c_K = c_J$, auch c_J. Hiernach ist

$$P_0''' = P''' - \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{c_{J_2}}{c_J^2}.$$

Herr Sammet theilt mit den Ergebnissen seiner Versuche an einer solchen Elektrode auch die des Herrn Crotogino mit:

c_{KJ}	$\alpha_{KJ} = \alpha_{KJ_3}$	c_J	P''' Volt		P_0''' Volt	
			Crotogino	Sammet	Crotogino	Sammet
0,5	0,772	0,386 4	0,279	0,283	0,905	0,905
0,25	0,794	0,198 4	0,295	0,300	0,903	0,904
0,125	0,815	0,101 8	0,313	0,316	0,904	0,903
0,031 25	0,841	0,026 27	0,351	0,354	0,909	0,908
0,007 82	0,923	0,007 23	0,391	—	0,913	—
0,001 95	0,965	0,001 88	0,432	—	0,920	—
0,000 488	0,984	0,000 480	0,473	—	0,927	—

Die Ergebnisse der beiden Reihen stimmen gut überein. Auch die Formel bewährt sich, wenngleich nach den Versuchen des Herrn Crotogino ein leichtes Ansteigen von P_0''' mit fallender Concentration nicht zu verkennen ist.

Nunmehr haben wir aus Gleichung 12) für 25° C.

$$K_{25} = 0{,}28 \times 10^{-46}.$$

Ganz entsprechende Untersuchungen mit gleichem Erfolge sind für die Bromverbindungen ausgeführt und ergeben bei 25° C.

$$K_{25} = 0{,}73 \times 10^{-33}.$$

Herr Sammet fügt noch aus anderen Untersuchungen mit Chlor [1]) bei dieser Temperatur hinzu

$$K_{25} = 0{,}59 \times 10^{-11}.$$

Der Coëfficient steigt also sehr stark von Jod durch Brom nach Chlor.

Das betrifft alles die Bestimmungen auf elektrometrischem Wege. Der Genannte hat jedoch die gleiche Grösse für das Jodgleichgewicht auch durch chemische Untersuchung des Gleichgewichts festgestellt. Wegen der Einzelheiten der schwierigen Ermittelungen muss auf die Abhandlung verwiesen werden. Es waren eben alle in den Formeln vertretenen Concentrationen unmittelbar festzustellen, wozu Löslichkeitsbestimmungen, Titrationen und Leitfähigkeitsbestimmungen sich als erforderlich erwiesen. Hier liegen Ermittelungen für 25° und für 60° C. vor. Die Ergebnisse sind:

$K_{25} = 0{,}281 \times 10^{-46}$, Mittel aus Zahlen zwischen 0,23 und $0{,}46 \times 10^{-46}$,
$K_{60} = 0{,}515 \times 10^{-41}$, „ „ „ „ 0,40 „ $0{,}60 \times 10^{-41}$,

die erste Zahl stimmt vollständig überein mit der elektrometrisch ermittelten. Zur Sicherstellung der Ergebnisse fügt Herr Sammet noch folgendes hinzu. Nach Herrn van 't Hoff ist, wie wir wissen, die Reactionswärme

$$14) \qquad Q = \frac{\overline{R}\vartheta^2}{J} \frac{\partial \log K}{\partial \vartheta}.$$

Da K für zwei Temperaturen bekannt ist, vermag man Q zu berechnen. Es ergiebt sich aus den obigen Zahlen für K bei mittlerer Temperatur 42,5°, das $\frac{d \log K}{d \vartheta} = 0{,}1506$, also folgt

$Q = 0{,}0198 \times (315{,}5)^2 \times 2{,}303 \times 0{,}1506 = 683$ Kilogrammcalorien.

Thomsen hat die Reactionswärme zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff gemessen. Er fand $Q' = 833$ Kilogrammcalorien. Diese Reaction unterscheidet sich von der obigen dadurch, dass dabei zugleich drei Molekeln Jod abgeschieden und gelöst werden. Es ist also diese Lösungswärme von Q' abzuziehen, um auf Q zu gelangen; sie wird aus der Löslichkeit des Jods bei 42,5° zu 191 Kilogrammcalorien angesetzt. Demnach wäre nach Thomsen $Q = 642$ Kilogrammcalorien, was mit der obigen Zahl von 683 genügend übereinstimmt.

Wegen weiterer anderer Untersuchungen muss auf die Literatur verwiesen werden [2]). Nur eine Berechnung von Jahn habe ich noch anzuführen [3]). Er benutzt die Formel für Kationconcentrationselemente

---

[1]) Sand, Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 465 (1904). — [2]) Vergl. noch insbesondere über elektromotorische Kraft und chemische Energie eine Arbeit von Rothmund, Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 69 (1899). — [3]) Ibid. 35, 1 (1900).

$$P = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e}\,\frac{2\,l'}{l'+l}\,log\,\frac{c_1'}{c_2'}.$$

Geschehen alle Veränderungen in der Nähe des Gleichgewichtes und sind (c_1), (c_2) die Concentrationen der Elektrolyte selbst, vor aller Dissociation, so hat man im Dissociationsgleichgewichte

15) $$\frac{c_1'^2}{(c_1)-c_1'} = \frac{c_2'^2}{(c_2)-c_2'},$$

also

$$\frac{\left(\frac{c_1'}{c_2'}\right)^2}{(c)_1 - c_2'\frac{c_1'}{c_2'}} = \frac{1}{(c_2)-c_2'}$$

und

16) $$c_2' = \frac{(c_2)\left(\frac{c_1'}{c_2'}\right)^2 - (c_1)}{\left(\frac{c_1'}{c_2'}\right)^2 - \frac{c_1'}{c_2'}}.$$

Da $\frac{c_1'}{c_2'}$ aus der elektromotorischen Kraft zu berechnen ist, erhält man so c_2' und dann auch c_1'. Folgende Zusammenstellung enthält Jahn's Berechnungen:

(c_1)	P (Volt)	$\frac{c_1'}{c_2'}$	c_2'
	Kaliumchlorid, $(c_2) = 0{,}001\,669\,7$		
0,033 494	0,070 28	16,8404	0,001 667
0,016 693	0,054 24	8,8401	0,001 642
0,011 138	0,044 97	6,0911	0,001 639
0,008 329 4	0,038 44	4,6855	0,001 640
0,006 700 0	0,033 30	3,8112	0,001 638
0,005 568 5	0,028 95	3,2001	0,001 638
	Salzsäure, $(c_2) = 0{,}001\,665\,3$		
0,033 418	0,119 55	17,9963	0,001 654
0,016 649	0,092 35	9,3240	0,001 655
0,011 129	0,076 64	6,3776	0,001 651
0,008 314 9	0,064 87	4,7893	0,001 648
0,006 685 9	0,056 14	3,8853	0,001 646
0,005 561 1	0,048 84	3,2567	0,001 647
	Natriumchlorid, $(c_2) = 0{,}001\,673\,8$		
0,033 439	0,056 14	17,0222	0,001 656
0,016 734	0,043 60	9,0374	0,001 652
0,011 172	0,036 08	6,1823	0,001 648
0,008 264 2	0,030 73	4,7188	0,001 647
0,006 686 0	0,026 52	3,8152	0,001 646

Die Zahlen für $c_2^{\cdot}$ sind wohl als hinlänglich constant anzusehen (was sie sein sollten, da ja (c_2) constant ist), wenn auch ein geringer Gang mit steigender Verdünnung der anderen Lösung vorhanden scheint.

Berechnet man weiter aus den Zahlen der letzten und vorletzten Spalte auch die Grösse $c_1^{\cdot}$ und dann den Dissociationscoëfficienten

17) $$K = \frac{c_1^{\cdot 2}}{(c_1) - c_1^{\cdot}},$$

so ergiebt sich für die verdünnten Lösungen:

(c_1)	$c_1^{\cdot}$	K	$L^{\cdot} \times 10^5$
	Kaliumchlorid		
0,011 138	0,009 983	0,086 29	70,02
0,008 329 4	0,007 680	0,090 74	68,83
0,006 700 0	0,006 247	0,086 06	68,15
0,005 568 5	0,005 245	0,085 01	67,67
0,001 669 7	—	—	66,35
	Salzsäure		
0,011 129	0,010 51	0,1785	337,31
0,008 314 9	0,007 908	0,1535	333,33
0,006 685 9	0,006 403	0,1449	331,10
0,005 561 1	0,005 367	0,1485	329,60
0,001 665 3	—	—	325,22
	Natriumchlorid		
0,011 172	0,010 18	0,104 72	45,74
0,008 364 2	0,007 772	0,102 00	45,14
0,006 686 0	0,006 284	0,098 15	44,81
0,001 673 8	—	—	44,05

Für die Salze, namentlich für Kaliumchlorid, kann die Constanz von K als vorhanden angesehen werden, bei KCl freilich scheint sie erst in höheren Verdünnungen einzutreten.

Die Zahlen der letzten Spalte beziehen sich auf die Beweglichkeit $L^{\cdot}$ des Kation, die sich nach den Gleichungen 9) und 15) auf S. 615 bezw. S. 617 dieses Buches aus der Formel ergiebt

18) $$L^{\cdot} = \varepsilon^{\cdot} \frac{\lambda}{\frac{c_1^{\cdot}}{(c_1)}},$$

woselbst λ die Aequivalentleitfähigkeit. Dabei sind für $c^{\cdot}$ nicht die in der Tabelle verzeichneten Werthe benutzt, sondern die aus 17) mit einem aus den Werthen für K abgeleiteten Mittelwerth dieser Grösse berechneten. Die $L^{\cdot}$ wären hiernach keine Constanten, sondern nehmen, wenn auch verhältnissmässig wenig, mit wachsender Verdünnung ab.

Hat man ein Kation- und ein Anionconcentrationselement aus dem gleichen Elektrolyt, z. B.

$$Zn \mid \underset{(c_1)}{ZnCl_2} \mid \underset{(c_2)}{ZnCl_2} \mid Zn$$

und

$$Hg,\ Hg_2Cl_2 \mid \underset{(c_1)}{ZnCl_2} \mid \underset{(c_2)}{ZnCl_2} \mid Hg_2Cl_2,\ Hg,$$

so wird

$$19) \qquad P_K = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} 2\varepsilon' log \frac{c_1}{c_2}, \qquad P_A = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} 2\varepsilon log \frac{c_1}{c_2},$$

und man bekommt

$$20) \qquad \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{\varepsilon'}{1-\varepsilon'} = -\frac{P_A}{P_K}, \quad \varepsilon' = \frac{\frac{P_K}{P_A}}{\frac{P_K}{P_A} - 1}$$

als Gleichung zur Bestimmung der Ueberführungszahl ε'. Dieser Gleichung hat sich Herr Kümmell[1]) bedient, um die Ueberführungszahl des Chlors in Zinkchlorid und Cadmiumchlorid zu ermitteln und mit dem durch Analyse gefundenen Werthe zu vergleichen. Die Zahlen sind:

Zinkchlorid					Cadmiumchlorid				
			ε'					ε'	
(c_1)	(c_2)	$\frac{P_K}{P_A}$	aus 20)	analyt. für (c_2)	(c_1)	(c_2)	$\frac{P_K}{P_A}$	aus 20)	analyt. für (c_2)
0,1	0,01	0,71	0,585	0,604	0,1	0,01	0,74	0,575	0,565
0,05	0,005	0,70	0,588	0,621	0,05	0,005	0,76	0,568	0,581
0,02	0,002	0,72	0,583	0,583	0,02	0,002	0,78	0,562	0,586
0,01	0,001	0,72	0,583	—	0,01	0,001	0,72	0,583	—

Aehnliche Versuche liegen vor von Herrn Macintosh u. A.[1]) mit dem gleichen Ergebniss, dass die elektrometrische Ermittelung der Ueberführungszahl mit der analytischen gut übereinstimmt[2]). Es sei auch auf die schon benutzten (S. 973) Untersuchungen des Herrn Tower hingewiesen.

Eine weitere Anwendung bietet die Bestimmung der Löslichkeit auf elektrometrischem Wege, worauf Herr Ostwald zuerst hingewiesen hat.

In welcher Weise die Löslichkeit eines Elektrolyts aus der Leitfähigkeit abgeleitet werden kann, ist klar. Jede Ostwald'sche Ver-

[1]) Jahn, Grundriss der Elektrochemie, S. 404 (1905). — [2]) Ueber den Dissociationsgrad in Lösungen mit zwei Elektrolyten, vergl. Sackur, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 151 (1901).

dünnungsgleichung analytisch bis auf die ursprüngliche Concentration des (noch nicht dissociirten oder polymerisirten u. s. f.) Elektrolyts zurückgeführt, lehrt diese ursprüngliche Concentration, d. h. eben die gelöste Menge aus der Leitfähigkeit berechnen. Sie ist zugleich die Löslichkeit des Stoffes, wenn die Leitfähigkeit an einer mit diesem Stoff gesättigten Lösung bestimmt ist. Zahlreiche Ermittelungen sind nach dieser Methode ausgeführt, wegen deren auf die Literatur zu verweisen ist [1]).

Die elektrometrische Bestimmung der Löslichkeit sei an einer Untersuchung des Herrn Goodwin [2]) dargethan.

Es wird ein Concentrationselement verwendet, mit dem zu bestimmenden Stoffe als Elektrolyt. Die Elektroden bestehen hiernach aus dem Metall des Elektrolyts und die elektromotorische Kraft hängt nur von der Concentration der Kationen zu beiden Seiten des Elektrolyts ab. Um die Löslichkeit zu ermitteln, bedarf es gesättigter Lösungen. Will man gleichwohl ein Concentrationselement herstellen, so muss man also den Stoff in zwei verschiedenen Lösungsmitteln zur Sättigung lösen, um so zwei verschieden concentrirte Lösungen des Stoffes zu erhalten. Als Elektrolyt, dessen Löslichkeit zu bestimmen war, benutzte der Genannte Thalliumchlorür, TlCl. Er löste es in Wasser und fügte auf der einen Seite des Elementes Kaliumchlorid, auf der anderen Kaliumnitrat in gleicher Menge hinzu. Das Schema des Elementes war hiernach

$$\text{Tl (Amalgam)} \mid \text{TlCl gesättigt in x KCl} \mid \text{TlCl gesättigt in x } KNO_3 \mid \text{Tl (Amalgam).}$$

Versuche ergaben, dass die gleichen Ergebnisse mit NaCl an Stelle von KCl und $NaNO_3$ an Stelle von KNO_3 erzielt wurden. Da das Ueberführungspotential in einem Element, wie das vorstehende, vernachlässsigt werden kann, setzt Herr Goodwin

$$21_1) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log \frac{c'}{c''}$$

und versteht unter c', c'' lediglich die Concentration der Tl-Ionen zu beiden Seiten des Elementes. In wie weit das zulässig ist, wird aus späteren Entwickelungen erhellen. Sind aber (c'), (c'') die Concentrationen des Tl in den beiden Lösungen vor aller Dissociation, also die Löslichkeiten in diesen Lösungen, und α', α'' die Dissociationen, so geht die obige Gleichung über in

$$21_2) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log \frac{(c')}{(c'')} \frac{\alpha'}{\alpha''}.$$

---

[1]) Insbesondere F. Kohlrausch u. Rose, Sitzber. d. Berl. Akad. 1893, S. 453; Wied. Ann. **50**, 127 (1893); Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 234 (1893). — [2]) Ibid. **13**, 577 (1894).

Das eine Zusatzelektrolyt KCl oder NaCl hat mit dem Elektrolyt TlCl das gleiche Anion. Nennen wir (c), α Löslichkeit und Dissociation des TlCl in reinem Wasser und beziehen (c''), α'' auf TlCl in der KCl- oder NaCl-Lösung, so ist nach der Nernst-Noyes'schen Theorie der Löslichkeitsbeeinflussung

22) $$(c)(1-\alpha) = (c'')(1-\alpha''),$$

23) $$(c)^2\alpha^2 = (c'')\alpha''[(c'')\alpha'' + x\alpha_1],$$

woselbst α_1 die Dissociation des KCl bedeutet. Nach Versuchen des Herrn Noyes soll $\alpha = \alpha_1$ angesetzt werden dürfen. Die obigen Gleichungen ergeben hiernach $\frac{(c)}{(c'')}$ und $\frac{\alpha}{\alpha''}$. Für α_1 nimmt der Genannte 0,938 an. Was die Grössen (c') und α' anbetrifft, so betrachtet Herr Goodwin sie als gleich (c) und α. Er setzt also voraus, dass Thalliumchlorür in den wässerigen Nitratlösungen sich so verhält wie in reinem Wasser. Es hat auch mit keinem dieser Flüssigkeiten ein Ion gemeinsam.

So bekommen wir also

24) $$P = \frac{R\vartheta}{e} log \frac{(c)}{(c'')} \frac{\alpha}{\alpha''}, \quad \alpha_1 = \alpha''$$

und können P berechnen.

Für das letztere wird folgender Erfahrungsbeweis aus der Leitfähigkeit gegeben. Eine gesättigte Lösung von TlCl allein im Wasser [$(c'') = 0{,}0161$ im Liter] gab als Leitfähigkeit 2,045. Sodann fand sich:

$(c')_{KNO_3}$	Leitfähigkeit		Differenz
	KNO_3 allein	KNO_3 mit TlCl gesättigt	
0,1	11,171	13,23	2,059
0,05	5,879	7,921	2,042
0,025	3,047	5,095	2,048

Die Zahlen der letzten Spalte liegen der Zahl 2,045 sehr nahe.

Die Löslichkeit und Dissociation des Thalliumchlorürs im Chlorkalium und Chlornatriumlösungen entnahm Herr Goodwin den Bestimmungen des Herrn Noyes, sie sind in beiden Elektrolyten fast genau von gleichen Beträgen. Bei 25° C. fand sich:

Concentration von KCl oder NaCl	Löslichkeit des TlCl		Mittelwerthe	$100\,\alpha$
	in KCl	in NaCl		
0,2	0,002 65	0,002 71	0,002 68	65,2
0,1	0,003 99	0,003 95	0,003 97	74,8
0,05	0,005 93	0,005 92	0,005 93	84,3
0,025	0,008 72	0,008 69	0,008 71	90,5
0	—	—	0,016 12	93,8

Die letzte Zahl der Mittelwerthe der Concentrationen und der Dissociation stellen die Beträge in reinem Wasser dar. Hiernach kann man die Beobachtungen und die Berechnungen für die Paare KCl, KNO_3 und NaCl, $NaNO_3$ zusammenfassen. Da für TlCl alle Grössen bekannt sind, dient die Berechnung zur Controle der Formel 24). Und so ergiebt sich mit den obigen Zahlen:

Concentration x von KCl oder NaCl	P (Volt)		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,2	0,0589	0,0553	+ 0,0036
0,1	0,0440	0,0417	+ 0,0023
0,05	0,0299	0,0284	+ 0,0015
0,025	0,0179	0,0167	+ 0,0012

Trotz des Ganges der Zahlen darf die Berechnungsweise als gerechtfertigt angesehen werden.

Mit den obigen elektromotorischen Kräften fast übereinstimmend waren die Kräfte, wenn das TlCl in $Zn(NO_3)_2$ und $ZnCl_2$ gelöst war. Das entspricht der Beobachtung des Herrn Noyes, dass die Chloride alle in gleichem Maasse die Löslichkeit des TlCl beeinflussen. Nur $CdCl_2$ machte eine Ausnahme, es beeinflusste die Löslichkeit des TlCl erheblich weniger. In der That fanden sich auch die elektromotorischen Kräfte mit $Cd(NO_3)_2$ und $CdCl_2$ als Lösungsmittel erheblich höher als mit den anderen Chloriden. Sie betrugen

c_{CdCl_2}:	0,2	0,1	0,05
P:	0,0646	0,0488	0,0327

Herr Goodwin benutzt diese Zahlen, um die Theorie noch in anderer Weise zu prüfen. Wir müssen nämlich haben, wenn die allgemeine Gleichung 21) zutrifft,

$$P[Zn(NO_3)_2, ZnCl_2] + P[Cd(NO_3)_2, Zn(NO_3)_2] - P[CdCl_2, ZnCl_2] = P[Cd(NO_3)_2, CdCl_2].$$

Die links stehenden drei elektromotorischen Kräfte bestimmte er gesondert und fand

Concentration:	0,2	0,1	0,05
$+ P[Zn(NO_3)_2, ZnCl_2]$:	+ 0,0571	+ 0,0425	+ 0,0290
$+ P[Cd(NO_3)_2, Zn(NO_3)_2]$:	+ 0,0142	+ 0,0102	+ 0,0072
$- P(CdCl_2, ZnCl_2)$:	— 0,0081	— 0,0047	— 0,0039
Summen:	+ 0,0632	+ 0,0480	+ 0,0323

Zahlen, die mit den oben, als aus unmittelbarer Beobachtung erhalten, angegebenen fast vollständig übereinstimmen.

Aehnliche Untersuchungen mit gleich günstigem Erfolge für die Theorie sind für Silberbromat, $AgBrO_3$, ausgeführt.

Wenn man das schwer lösliche Salz in der Nitratlösung fortlässt, hat man, z. B. für AgCl, ein Element nach dem Schema

$$Ag \mid AgCl \text{ gesättigt in } x\,KCl \mid x\,AgNO_3 \mid Ag.$$

Die Formel für P ist die gleiche wie früher. Ferner bekommt man aus Gleichung 23)

$$25) \qquad (c'')\alpha'' = {}^1/_2\left(\sqrt{4(c)^2\alpha^2 + x^2\alpha_1^2} - x\alpha_1\right).$$

Da KCl sehr stark, AgCl sehr schwach löslich ist, hat man bei nicht zu hohen Verdünnungen mit hinreichender Näherung

$$26) \qquad (c'')\alpha'' = \frac{(c)^2\alpha^2}{x\alpha_1},$$

somit

$$27) \qquad P = \frac{\bar{R}\vartheta}{e} log \frac{x\alpha_1(c')\alpha'}{(c)^2\alpha^2}.$$

Da die Nitratlösung für sich steht und ebenfalls die Concentration x und das gleiche Kation hat wie AgCl, bekommen wir, wenn man die Dissociation von $AgNO_3$ der von KCl gleichsetzt,

$$28) \qquad P = \frac{\bar{R}\vartheta}{e} log \left(\frac{x\alpha_1}{(c)\alpha}\right)^2$$

und indem noch, wie früher, $\alpha_1 = \alpha$ angenommen wird,

$$29) \qquad P = 2\frac{\bar{R}\vartheta}{e} log \frac{x}{(c)},$$

eine Gleichung, aus der die Grösse (c), die Löslichkeit in Wasser, berechnet werden kann. Diese Berechnung hat Herr Goodwin nach Ermittelung der elektromotorischen Kräfte für die drei Salze AgCl, AgBa, AgJ ausgeführt, nachdem die zuerst vorgeführten Untersuchungen an Thalliumchlorür die Zuverlässigkeit der Formel festgestellt hatten. Er findet

	AgCl	AgBr	AgJ	
Goodwin	125	6,6	0,097	bei 25° C.
Kohlrausch und Rose . . .	144	20,9	6,0	„ 18° „
Hollemann	181	70,2	39,5	„ 28,4° „

Bei Chlorsilber stimmen die elektrometrisch ermittelten Löslichkeiten gut mit den aus Leitfähigkeiten festgestellten, bei den anderen Salzen finden jedoch erhebliche Abweichungen statt. Herr Goodwin macht freilich darauf aufmerksam, dass zwischen den nach einer und derselben Methode ausgeführten Messungen der Herren Kohlrausch und Rose und des Herrn Hollemann, ebenfalls ausserordentliche Differenzen vorhanden sind. Diese werden zum Theil auf Kosten der bedeutenden Temperaturabweichung zu setzen sein.

Uebrigens hat auch Herr Victor Sammet[1]) nach dieser Methode Löslichkeiten bestimmt. Die Formel erwies sich insofern als brauchbar, als die ermittelten Zahlen nicht von der Concentration des Lösungselektrolyts oder des Vergleichselektrolyts abhängig waren, was auch für die Bestimmungen des Herrn Goodwin zutrifft.

Endlich sei erwähnt, dass man auch eine Art elektrometrische Titriermethode ausgearbeitet hat. Die elektromotorische Kraft wird als Indicator für den Gang und die Vollendung der Titration benutzt. Darauf einzugehen ist hier nicht der Ort[2]).

105. Kinetisch-hydrodynamische Theorieen der galvanischen Kette von Nernst und Planck, Diffusions(Ueberführungs)-Ketten.

Wir haben nunmehr von den nach der Helmholtz'schen Theorie vor allem in Betracht kommenden Theorieen der Herren Nernst und Planck zu sprechen.

a) Osmotische Theorie von Nernst.

Herr Nernst hat zwei Theorieen für die galvanische Kette ausgearbeitet. Wir haben es hier nur mit der ersten Theorie zu thun, die zweite wird gesondert behandelt. Der voraufgehende Abschnitt mit seinen Unterabtheilungen enthält schon den weitaus grössten Theil der von diesem Forscher gegebenen Formeln und ihre Prüfung durch die Erfahrung. Hier kommt es auf die physikalischen Grundlagen der Theorie an und auf einige daraus noch zu ziehende Folgerungen.

Herr Nernst[3]) geht von der van't Hoff'schen Ansicht über die Constitution der Substanzen in Lösung aus, wonach diese Substanzen „unter demselben Partialdrucke stehen, wie, wenn wir uns das Lösungsmittel, dessen Natur nicht in Frage kommt, entfernt und den gelösten Körper im gleichen Molecularzustande als Gas denselben Raum erfüllend, zurückbleibend denken". Es bezieht sich aber alles auf umkehrbare Elektroden und Elemente. „Während es zur Zeit", sagt der Genannte[4]), „schwierig sein dürfte, über die Art und Weise, wie der Uebertritt der Elektricität aus der nicht umkehrbaren Elektrode in die Lösung sich bewerkstelligt, irgend etwas sicheres zu sagen, wissen wir bei den umkehrbaren Elektroden das eine mit grosser Sicherheit, dass bei diesem Uebertritt die Elektricität gleichzeitig mit ponderabler Masse und nur mit dieser wandert." Das letztere ist das entscheidende für die erste Nernst'sche Theorie. Denn es folgt daraus sofort, dass die Arbeit, welche beim Uebergang

[1]) Vergl. die S. 1005 dargelegte Abhandlung. — [2]) Behrend, Zeitschr. f. physik. Chem. 11, 466 (1893). — [3]) Ibid. 4, 129 (1889), die grundlegende Arbeit. — [4]) Und das gilt auch noch gegenwärtig.

dieser ponderablen Masse aus der Elektrode in die Lösung geleistet wird, unmittelbar der zwischen der Elektrode und der Lösung herrschenden Potentialdifferenz gleich sein muss. Das Gleiche gilt für den umgekehrten Fall, dass Elektricität aus der Lösung mittelst ponderabler Masse zu der Elektrode übergeführt wird, indem diese Masse sich auf die Elektrode niederschlägt. Auf die Auflösung der Elektrode und auf ihre Zunahme kommt es also an.

Es wird nun den Elektrodenmolekeln in Berührung mit der Lösung ein Lösungsdruck zugeschrieben, der dem Gasdrucke entspricht und vermöge dessen die Molekeln in die Lösung streben. Einen entsprechenden, aber gegen die Elektrode gerichteten Druck haben die Ionen des Elektrolyts innerhalb der Lösung, ihren osmotischen Druck. Aus dem Gegeneinanderwirken dieser Drucke entsteht die Arbeit der Elektricität beim Uebergang aus der Elektrode in die Lösung oder aus der Lösung in die Elektrode.

Nennen wir die Lösungstension der Elektrode π, den osmotischen Druck der gleichen Ionen in der Lösung p, so wird also die Arbeit beim isothermischen Uebergang einer Molekel aus der Elektrode in die Lösung nach den Gasgesetzen sein $\overline{R}\vartheta\ (log\,\pi - log\,p)$, und da diese Molekel die Elektricitätsmenge εe führt, haben wir für die Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolyt

1) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{\pi}{p}.$$

Findet das Umgekehrte statt, geht die Molekel (das Ion) aus der Lösung in die Elektrode, so wird

2) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{p}{\pi}.$$

Diese Formeln unterscheiden sich von den entsprechenden unter $2'_a$), $2''_a$), (S. 913) für die gleichen Fälle gegebenen nur dadurch, dass sie osmotische Drucke statt der Concentrationen enthalten.

In ganz derselben Weise wird das Ueberführungspotential zwischen zwei Lösungen berechnet. Die von den Ionen nach entgegensetzten Seiten in der Zeiteinheit bei Stromeinheit überführten Elektricitätsmengen sind

3) $$e_1 = \varepsilon e \frac{l'}{l' + \lambda'}, \quad e_2 = -\varepsilon e \frac{l'}{l' + l'}.$$

Die Arbeiten für jede dieser Elektricitätsmengen also nach den Gasgesetzen

4) $$A_1 = \frac{l'}{l' + l'} \overline{R}\vartheta\ log \frac{p_1}{p_2}, \quad A_2 = \frac{l'}{l' + l'} \overline{R}\vartheta\ log \frac{p_2}{p_1},$$

somit das Ueberführungspotential

5) $$P_{L_1 L_2} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{l' - l'}{l' + l'} log \frac{p_1}{p_2}.$$

Und dieses gilt für alle früher festgestellten Formeln; sie entsprechen sofort der Nernst'schen Theorie, wenn man in ihnen statt der Concentrationen die diesen proportionalen Drucke einsetzt. Das Primäre sind aber in der Nernst'schen Anschauungsweise die Drucke. Die Concentrationen finden ihren Weg in die Gleichungen nur, sofern sie diesen Drucken nach den Gasgesetzen in gleicher Weise proportional angenommen werden dürfen.

Indem also Herr Nernst späterhin[1]), um auch den Abweichungen von den Gasgesetzen Rechnung tragen zu können, wie wir gesehen haben (S. 738), statt die osmotischen Drucke nur den Concentrationen proportional anzunehmen, noch eine Experimentalfunction der Concentrationen als Factor hinzufügt und setzt

6) $$p_a = a_a c_a e^{\alpha_1 c_a + \alpha_2 c_b + \alpha_3 c_c + \cdots},$$

woselbst die c die Concentrationen aller Molekelnarten bedeuten und die a und α Constanten sind, erhält er

7) $$log\, p_a = log\, a_a + log\, c_a + \alpha_1 c_a + \alpha_2 c_b + \alpha_3 c_c + \cdots$$

Und die auf der rechten Seite stehende Function wäre in jedem Falle an Stelle der Logarithmen der osmotischen Drucke zu setzen, um im Sinne des Herrn Nernst zu genaueren Formeln für die elektromotorischen Kräfte zu gelangen. So hätte man für die elektromotorische Kraft einer Kationconcentrationskette ohne Ueberführung, indem die Lösungstensionen der Elektroden als einander gleich angenommen werden, für ein binäres Elektrolyt

8) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{\dot{p_1}}{\dot{p_2}}$$

und da hier $c_a = \dot{c}$, $c_c = c'$, $c_c = c$ ist,

9) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(log \frac{\dot{c_1}}{\dot{c_2}} + \alpha_1(\dot{c_1} - \dot{c_2}) + \alpha_2(c_1' - c_2') + \alpha_3(c_1 - c_2)\right).$$

Die α sind kleine Zahlen. Bei hinlänglicher Verdünnung darf auch $c_1 - c_2$ als gering angesehen werden, alsdann wird

10) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(log \frac{\dot{c_1}}{\dot{c_2}} + \alpha_1(\dot{c_1} - \dot{c_2}) + \alpha_2(c_1' - c_2')\right).$$

Man kann auch andere Näherungsformeln ableiten, wie es von Herrn Nernst geschehen ist. Doch kommt es darauf nicht an nach den S. 738 f. dieses Buches mitgetheilten Untersuchungen der Herren Rothmund und Drucker[2]).

Die Hauptsache ist, dass alle früheren Formeln bestehen bleiben, wenn man in ihnen nur die Concentrationen durch die osmotischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 495 (1901). — [2]) Vergl. eine Berechnung des Herrn J. B. Göbel, Ibid. 42, 59 (1903).

Drucke ersetzt. Die osmotischen Drucke sind aber in den allerseltensten Fällen bekannt und zu ermitteln. Darum verbleibt es praktisch bei den früheren Formeln mit den Concentrationen als Variabeln; mit ihnen unmittelbar, oder mit den nach Herrn Nernst, bezw. Jahn, erweiterten Functionen von ihnen.

Und so enthält der voraufgehende Abschnitt mit seinen Unterabtheilungen auch alles Material zur Beurtheilung der Nernst'schen Theorie. Dass ihre Ergebnisse praktisch mit denen von Helmholtz allgemein und von Herrn van't Hoff auf Grund der Lehre von den chemischen Reactionen abgeleiteten übereinstimmen, ist oft hervorgehoben. Das Verdienst dieser Nernst'schen Theorie beruht in der Angabe eines bestimmten, leicht zu übersehenden, physikalischen Vorganges zur Erklärung der elektromotorischen Kräfte, wenigstens an umkehrbaren Grenzflächen [1]).

Ich hebe einige Bemerkungen hervor, die Jahn [2]) zur Unterstützung der Nernst'schen Anschauungsweise beibringt. Wir nehmen eine Metallelektrode. Soll sich diese in einer Lösung auflösen, also eine Anode bilden, so muss sie positiv geladene Metallionen in die Lösung senden. Wenn das Elektrolyt der Lösung ein Anion enthält, das sich leicht mit diesen Metallionen verbindet, wie z. B. bei Zink in Zinksulfat, so kann die Elektrode ihrer Lösungstension unmittelbar folgen.

Die Kationen des Elektrolyts in der Umgebung der Anode, als positiv geladen, widersetzen sich dem. Wird also nicht dafür gesorgt, dass die Kationen anderweitig sich ausgleichen, so kann eine Auflösung nur zu Stande kommen, wenn die Tension dazu stärker ist als der Widerstand. Die Ausgleichung kann erfolgen, wenn eine zweite Elektrode benutzt wird, an der die Kationen sich niederzuschlagen vermögen. Dazu kann entweder eine Kathode dienen, die aus dem Stoff der Kationen besteht, wie in dem obigen Beispiel wiederum Zink, oder eine Kathode, die die Kationen auch sonst in sich aufnimmt, z. B. Platin, wenn die Kationen Wasserstoff sind, oder eine Kathode, die einen Stoff liefert, mit dem sich das Kation des Elektrolyts leicht chemisch verbindet, etwa ein starkes Oxydationsmittel, das leicht negativ geladenen Sauerstoff abgiebt. „Daher die alte Erfahrung, dass sich reines Zink in verdünnter Schwefelsäure nicht auflöst, dass aber die Auflösung des Zinks erfolgt, sowie man dasselbe mit einem in die Lösung tauchenden Platindraht verbindet, und zwar erscheint nun der Wasserstoff in dem Platin und nicht in dem Zink. Es bedarf nicht einmal eines Platindrahtes, sondern eine sporadische Verunreinigung des Zinks durch Platin oder ein anderes Metall von geringerer Lösungstension als das Zink genügt, um den Auflösungsprocess in Gang zu bringen.

---

[1]) Vergl. auch Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 9, 540 (1892). — [2]) Ibid. 39, 1 (1902).

Taucht man z. B. das Zink und das Platin in eine neutrale Kaliumsulfatlösung, so löst sich das Zink auf, wenn man eine Säure an das Platin bringt, dagegen nicht, wenn man die Säure in die das Zink bespülende Lösung bringt. Die Wasserstoffionen können sich eben an dem Zink, das lebhaft Zinkionen zu entfernen strebt, nicht ausladen, wohl aber an dem Platin, dessen Bestreben, Ionen zu entsenden, ein sehr geringes ist."

Dass bei der Auflösung von Metallen Verhältnisse, wie die hier geschilderten, zu beachten sind, weisen die Herren Ericson-Aurèn und Palmaer[1]) nach. Sie zeigen zunächst, dass die Reactionsformeln unter Umständen nicht zutreffen. Die beispielsweise angeführte Auflösung des Zinks in Säure dient ihnen dazu. Die einfache Reactionsformel sollte hier sein

$$Zn + 2\,H^{\cdot} \rightleftarrows Zn^{\cdot\cdot} + H_2,$$

welche die Umladung des Wasserstoffs mit Zink darstellt. Demnach wäre die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks

$$-\frac{dc_{Zn}}{dt} = \varkappa_1 c_{H\cdot}^2 - \varkappa_2 c_{Zn^{\cdot\cdot}}.$$

$\varkappa_2$ muss selbstverständlich positiv sein. Aber die unmittelbaren Versuche ergaben stets für $\varkappa_2$ einen negativen Werth, wodurch die Formel, die übrigens noch grosse Differenzen gegen die Beobachtungen zurückliess, ihrer physikalischen Bedeutung verlustig gehen würde.

Sie erklären darum die Auflösung des Zinks durch Verunreinigung mit anderen Metallen von geringerer Lösungstension, welche Localströme zwischen ihnen und dem Zink veranlassen. Nehmen wir an, Platin sei das verunreinigende Metall, und sei mit Wasserstoff beladen. Wir haben dann Zink in Säure, umgeben von Zinklösung und Platin-Wasserstoff in Säure, wenn die vorstehend mitgetheilten Ansichten zutreffend sind. Das Element ist hiernach

$$Zn \mid Zn \text{ in Lösung} \mid \text{Säure} \mid \text{Platin mit } H_2,$$

und die elektromotorische Kraft

$$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e} log \frac{\gamma_{Zn^{\cdot\cdot}}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}} - \frac{\overline{R}\vartheta}{e} log \frac{\gamma_{H\cdot}}{c_{H\cdot}^2}.$$

Die γ bedeuten die Concentrationen, bei deren Vorhandensein eine elektromotorische Kraft nicht besteht. Für $c_{H\cdot} = c_{Zn^{\cdot\cdot}} = 1$ ist nach Herrn Wilsmore die Kraft $P = 0{,}77$ Volt. Demnach wird für 18° C.

$$P = 0{,}77 + 0{,}029\ log_{10} \frac{c_{H\cdot}^2}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **39**, 1 (1902).

Die Zinkelektrode der Genannten hat nun nicht Platin als verunreinigendes Metall enthalten, sondern Blei (gegen 0,6 Proc.). Wasserstoff entwickelt sich also an diesem Blei. Damit diese Entwickelung entsteht, bedarf es einer höheren Spannung als bei Platin und zwar betrug diese Ueberspannung 0,64 Volt. Hiernach wäre mit Blei als Verunreinigung die elektromotorische Kraft der Localströme

$$P = 0{,}77 + 0{,}029\ log_{10}\frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}} - 0{,}64 = 0{,}13 + 0{,}029\ log\frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}.$$

Da die Auflösungsgeschwindigkeit $-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t}$ der Stromstärke proportional ist, wird nach dem Ohm'schen Gesetz, indem w den Widerstand und f einen Zahlenfactor bedeutet,

$$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t} = \frac{f}{w}\left(0{,}13 + 0{,}029\ log_{10}\frac{c^2_{H^\cdot}}{c_{Zn^{\cdot\cdot}}}\right).$$

Die Auflösungsgeschwindigkeit geht parallel der Wasserstoffentwickelung. Da ein Ampère in der Minute und bei 18° C. an Wasserstoff H_2 ergab, 7,52 Cubikcentimeter, ist f ebenso gross zu wählen. Bezeichnet man endlich mit $\varkappa$ die Leitfähigkeit der Lösung, mit C die Widerstandskapacität der Anordnung, so wird schliesslich

$$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t} = 0{,}217\,\frac{\varkappa}{C}\left(4{,}51 + 2\,log_{10}\,c_{H^{\cdot\cdot}} - log_{10}\,c_{Zn^{\cdot\cdot}}\right).$$

Allgemein hat man, wenn ε die Werthigkeit des aufzulösenden Metalles darstellt, bei 18° C.

$$-\frac{d\,c_M}{d\,t} = f\,\frac{\varkappa}{C}\left(\frac{0{,}058}{\varepsilon}\,log\frac{\gamma_{M^{\cdot\cdot}}}{c_{M^{\cdot\cdot}}} - 0{,}058\,log\frac{\gamma^2_{H^\cdot}}{c_{H^\cdot}} - \pi\right).$$

Dementsprechend, und weil die Ueberspannung auch für Blei nicht hinlänglich sicher bekannt ist, setzen die Genannten

$$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t} = 0{,}217\left(A + 2\ log\ c_{H^\cdot} - log_{Zn^{\cdot\cdot}}\right)\frac{\varkappa}{C}$$

und berechnen die Grössen A und C aus den Untersuchungen selbst. Wegen der Art der Ermittelung der Concentrationen $c_{H^\cdot}$ und $c_{Zn^{\cdot\cdot}}$ ist auf die Abhandlung zu verweisen. Durch Ausgleichung ihrer Beobachtungen finden sie: $A = 4{,}73$; $C = 0{,}255$.

Folgende Tabelle enthält die Ergebnisse. Als Säure diente Salzsäure:

c_{HCl}	α_{HCl}	α_{ZnCl_2}	$c_{H^\cdot}$	$c_{Zn^{\cdot\cdot}}$	$\varkappa$	$-\frac{d\,c_{Zn}}{d\,t}$ beob.	ber.	Diff.
0,05	0,939	0,756	0,0366	0,00832	0,0150	0,050	0,050	0,000
0,1	0,915	0,706	0,0814	0,00777	0,0322	0,130	0,128	+ 0,002
0,2	0,885	0,638	0,1633	0,00702	0,0650	0,288	0,295	— 0,007
0,3	0,872	0,585	0,2520	0,00644	0,0974	0,480	0,475	+ 0,005

Die Differenzen zwischen Beobachtung und Berechnung sind sehr geringfügig. Freilich beträgt die Zahl der überschüssigen Bedingungsgleichungen nur zwei; es ist aber zu beachten, dass für die Grösse A fast die gleiche Zahl gefunden ist, die die unmittelbare Untersuchung ergab, so dass die Verhältnisse so liegen, als wenn drei überschüssige Gleichungen vorhanden wären.

Eine weitere Bestätigung der Theorie sehen die Genannten darin, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Zinks nur wenig von der Temperatur beeinflusst wird, während doch die Reactionen ausserordentlich von der Temperatur abhängen. Denn ist jene Auflösung eine Folge der Localströme, so steht die geringe Aenderung durch die Temperatur von vornherein zu erwarten, da elektromotorische Kräfte und Leitfähigkeiten nur relativ wenig von der Temperatur beeinflusst werden.

Entsprechende Untersuchungen haben die Genannten[1]) für die Auflösung des Zinks in Schwefelsäure ausgeführt. Hier ergab sich, wenn für C der obige Werth 0,255 angenommen wurde,

$$A = 6{,}868$$

und folgende Zusammenstellung:

$c_{H_2SO_4}$	$\alpha_{H_2SO_4}$	$\alpha_{ZnH_2SO_4}$	$c_{H^\cdot}$	$c_{Zn^{\cdot\cdot}}$	x	$-\frac{dc_{Zn}}{dt}$		
						beob.	ber.	Diff.
0,1	0,582	0,362	0,0518	0,0040	0,0205	0,131	0,117	+ 0,014
0,15	0,566	0,323	0,0787	0,0036	0,0309	0,196	0,187	+ 0,009
0,2	0,551	0,295	0,1042	0,0032	0,0408	0,264	0,257	+ 0,007
0,25	0,546	0,277	0,1305	0,0030	0,0510	0,321	0,331	— 0,010
0,3	0,541	0,256	0,1564	0,0028	0,0610	0,390	0,405	— 0,015
0,4	0,535	0,235	0,2081	0,0026	0,0810	0,528	0,558	— 0,030
0,5	0,529	0,212	0,2587	0,0023	0,1006	0,677	0,713	— 0,036

Es sind sechs überschüssige Bedingungen vorhanden. Der Gang in den Differenzen hätte durch geeignetere Ausgleichung fortgeschafft werden können. Aber auch so findet sich die Theorie hinlänglich bestätigt.

Das Beispiel spricht also zu Gunsten der Nernst'schen Anschauungsweise, denn hier ist Auflösung einer Elektrode unmittelbar mit Stromdurchgang in Verbindung gebracht.

Es ist nicht ohne Interesse, die Grösse der Lösungstension kennen zu lernen, sie schwankt von Null bis zu Millionen von Atmosphären. Folgende Zahlenreihe ist einer Arbeit des Herrn Bernhard Neumann[2]) entnommen. Die Tensionen sind in Atmosphären ausgedrückt.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **45**, 182 (1903). — [2]) Ibid. **14**, 223 (1894).

Sie gelten für eine Temperatur von 17° C. und gegen eine Normallösung

Metall	Tension	Metall	Tension
Zink	$2{,}7 \times 10^{19}$	Blei	$3{,}1 \times 10^{-3}$
Cadmium	$7{,}4 \times 10^{6}$	Wasserstoff	$2{,}7 \times 10^{-3}$
Thallium	$2{,}1 \times 10^{3}$	Kupfer	$1{,}3 \times 10^{-19}$
Eisen	$3{,}2 \times 10^{4}$	Quecksilber	$3{,}1 \times 10^{-16}$
Kobalt	$5{,}2 \times 10^{0}$	Silber	$6{,}4 \times 10^{-17}$
Nickel	$3{,}5 \times 10^{0}$	Palladium	$4{,}0 \times 10^{-36}$

Zu ähnlichen Zahlen ist Herr Harry C. Jones[1]) gelangt. So giebt er für Magnesium den Betrag 10^{44}, für Aluminium 10^{13}. Er findet noch, dass die Lösungstension der Metalle vom Lösungsmittel ihrer Salze abhängt, und weist dieses insbesondere für Silber nach.

b) Theorie von Planck. Diffusions(Ueberführungs)-potentiale.

Wir kommen nunmehr zu der sehr allgemeinen Theorie des Herrn Planck[2]). Diese Theorie betrifft die Diffusions(Ueberführungs)-potentiale. Auch dieser Forscher legt die van't Hoff'sche Anschauung von dem Verhalten der Stoffe in Lösung zu Grunde und er nimmt an, dass die Verdünnung des Elektrolyts so weit getrieben sei, dass der noch etwa undissociirte Theil nicht für die Berechnung in Betracht kommt.

Auf jedes Ion in der Lösung wirken zwei Kräfte, die elektrische Kraft der freien Elektricität und der osmotische Druck. Erstere Wirkung hängt ab von dem Gefälle des Potentials, letztere von dem des Druckes. Bedeutet p den osmotischen Druck, der auf eine Ionmolekel in der Lösung wirkt, π den gleichen Druck, wenn die Lösung in der Raumeinheit eine solche Molekel enthält, so ist die Zahl Molekeln gleicher Art im Raumelement $d\tau$ nach dem Avogadro'schen Gesetz bei gleichbleibender Temperatur

$$1) \qquad dN = \frac{p}{\pi}\, d\tau.$$

Bezeichnet also V das Potential der freien Ladungen und X irgend eine Richtung, so giebt die Grösse

$$2) \qquad X = -\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x} \frac{p}{\pi}\, d\tau$$

die auf jene Molekeln in Richtung von x wirkende elektrostatische Kraft. Die osmotische Kraft auf diese Molekeln ist

$$3) \qquad \Pi = -\frac{\partial p}{\partial x}\, d\tau,$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 14, 349 (1894). — [2]) Wiedem. Ann. 39, 161 (1890).

also beträgt die gesammte Kraft

$$4) \qquad \overline{X} = -\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right) d\tau.$$

Nun sei v die Geschwindigkeit einer Molekel in der Richtung x unter dem Einfluss einer Kraft Eins, dq bedeute ein Flächenelement, dt ein Zeitelement, so gehen in diesem Zeitelement dt durch dieses Flächenelement dq nach der Richtung x

$$5') \qquad d\overline{N} = -v\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right) dq\, dt.$$

Molekeln. Also ist auf Flächeneinheit und Zeiteinheit bezogen

$$5) \qquad \overline{N} = -v\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right).$$

Jede dieser gleich gearteten Molekeln führt die Elektricitätsmenge εe mit sich, daher ist die gesammte mit diesen Molekeln in der Richtung x strömende Elektricität

$$6) \qquad \overline{i}_x = -\varepsilon e v\left(\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{p}{\pi}\varepsilon e \frac{\partial V}{\partial x}\right).$$

Nunmehr unterscheiden wir die verschiedenen Ionengattungen durch Ziffern und die positiven Ionen von den negativen durch Punkt und Accent, wie auch bisher.

Die gesammte, durch eine Flächeneinheit in der Zeiteinheit nach der Richtung der wachsenden x gehende Zahl Molekeln wird dann zu Folge Gleichung 5):

$$6_1) \quad N = -\sum v_x^{\cdot}\left(\frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial x} + \frac{p_x^{\cdot}}{\pi_x^{\cdot}}\varepsilon_x^{\cdot} e_x^{\cdot} \frac{\partial V}{\partial x}\right) - \sum v_x'\left(\frac{\partial p_x'}{\partial x} + \frac{p_x'}{\pi_x'}\varepsilon_x' e_x' \frac{\partial V}{\partial x}\right),$$

und die gesammte Stromstärke in Richtung von x

$$7_1) \qquad i_x = -\sum\left(\frac{1}{\pi^{\cdot}}\varepsilon_x^{\cdot 2} e_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} + \frac{1}{\pi'}\varepsilon_x'^2 e_x'^2 v_x'\right)\frac{\partial V}{\partial x}$$
$$-\sum\left(\varepsilon_x^{\cdot} e_x^{\cdot} v_x^{\cdot} \frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial x} + \varepsilon_x' e_x' v_x' \frac{\partial p_x'}{\partial x}\right).$$

Hierin ist $e_x^{\cdot} = -e_x' = e$ und $\pi_x^{\cdot} = \pi_x' = \overline{R}\vartheta$, letzteres nach dem Avogadro'schen Gesetz. Für $\overline{R}\vartheta$ schreiben wir γ und bekommen

$$6_2') \qquad N = -\frac{e}{\gamma}\frac{\partial V}{\partial x}\sum(\varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot} - \varepsilon_x' v_x' p_x')$$
$$-\sum\frac{\partial}{\partial x}(v_x^{\cdot} p_x^{\cdot} + v_x' p_x') - \sum\left(p_x^{\cdot}\frac{\partial v_x^{\cdot}}{\partial x} - p_x'\frac{\partial v_x'}{\partial x}\right),$$

$$8) \qquad i_x = -\frac{e^2}{\gamma}\frac{\partial V}{\partial x}\left(\sum\varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot} + \sum\varepsilon_x'^2 v_x' p_x'\right)$$
$$-e\frac{\partial}{\partial x}\left(\sum\varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot} - \sum\varepsilon_x' v_x' p_x'\right) + e\left(\sum\varepsilon_x^{\cdot} p_x^{\cdot}\frac{\partial v_x^{\cdot}}{\partial x} - \sum\varepsilon_x' p_x'\frac{\partial v_x'}{\partial x}\right).$$

Der Factor von $-\frac{\partial V}{\partial x}$ ist nichts anderes als die Leitfähigkeit (S. 580), denn die p sind alle in gleicher Weise proportional den Concentrationen und γ.

Herr Planck betrachtet den Fall, dass alle Ionen gleichwerthig sind, ferner sieht er die Geschwindigkeiten der Ionen als überall gleich gross an. Setzt man dann

$$9) \qquad \Sigma v_x' p_x' = U', \quad \Sigma v_x'' p_x'' = U'',$$

so wird

$$6_3') \qquad N = -\frac{\varepsilon e}{\gamma}(U''-U')\frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}(U''+U'),$$

$$10) \qquad i_x = -\frac{\varepsilon^2 e^2}{\gamma}(U''+U')\frac{\partial V}{\partial x} - \varepsilon e \frac{\partial (U''-U')}{\partial x}.$$

Das zweite Glied trägt den Concentrationsungleichheiten Rechnung.

Zwischen den Grössen p und V bestehen besondere Gleichungen. In bekannter Weise folgt aus der Gleichung 4), dass die Aenderung des osmotischen Druckes p im Raumelement $d\tau$ während der Zeit dt ist einerseits

$$v\left\{\Delta p + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]\right\} d\tau\, dt,$$

und andererseits auch gleich $\frac{1}{\gamma}\frac{\partial p}{\partial t}\, d\tau\, dt$. Also wird allgemein

$$11) \qquad \frac{\partial p_x'}{\partial t} = v_x' \gamma \left\{\Delta p_x' + \frac{\varepsilon_x' e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p_x'\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p_x'\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p_x'\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]\right\}, \; x = 1, 2, 3, \ldots,$$

$$12) \qquad \frac{\partial p_x''}{\partial t} = v_x'' \gamma \left\{\Delta p_x'' - \frac{\varepsilon_x'' e}{\gamma}\left[\frac{\partial}{\partial x}\left(p_x''\frac{\partial V}{\partial x}\right) + \frac{\partial}{\partial y}\left(p_x''\frac{\partial V}{\partial y}\right) + \frac{\partial}{\partial z}\left(p_x''\frac{\partial V}{\partial z}\right)\right]\right\}, \; x = 1, 2, 3, \ldots,$$

so viele Gleichungen, als Ionen bestehen.

Ausserdem gilt für die Grösse V die Laplace-Poisson'sche Gleichung. Bezeichnen wir die Dielektricitätsconstante an irgend einer Stelle innerhalb der Lösung mit $\mathfrak{D}$, so ist

$$13) \qquad \mathfrak{D}\Delta V = -4\pi\lambda^2\varrho,$$

woselbst ϱ die Dichte der freien Elektricität an der Stelle x, y, z bedeutet und $\lambda^2 = 3 \times 10^{10}\,(\mathrm{cm}^{+1}\,\mathrm{sec}^{-1})$ ist, falls ϱ in elektromagnetischen Einheiten ausgedrückt wird. Für ϱ aber haben wir, da nur die Ionen Träger von Elektricität sind,

$$14) \qquad \varrho = \frac{e}{\gamma}(\varepsilon_1' p_1' + \varepsilon_2' p_2' + \cdots - \varepsilon_1'' p_1'' - \varepsilon_2'' p_2'' - \cdots).$$

Also

$$15)\quad \mathfrak{D}\,\Delta V = -4\pi\lambda^2\frac{e}{\gamma}\,(\varepsilon_1 p_1' + \varepsilon_2 p_2' + \cdots - \varepsilon_1' p_1' - \varepsilon_2' p_2' - \cdots).$$

Aus dieser Gleichung kann man mit Hülfe der Gleichungen unter 11) und 12) die Grössen p eliminiren. Indem die v als von x, y, z unabhängig angesehen werden, erhält man zu Folge 9) und 11) für alle gleichwerthigen Ionen

$$16)\quad \frac{1}{\gamma}\sum\frac{\partial p_x'}{\partial t} = \Delta U' + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\Big[\frac{\partial}{\partial x}\Big(U'\frac{\partial V}{\partial x}\Big) + \frac{\partial}{\partial y}\Big(U'\frac{\partial V}{\partial y}\Big) + \frac{\partial}{\partial z}\Big(U'\frac{\partial V}{\partial z}\Big)\Big],$$

$$17)\quad \frac{1}{\gamma}\sum\frac{\partial p_x'}{\partial t} = \Delta U' - \frac{\varepsilon e}{\gamma}\Big[\frac{\partial}{\partial x}\Big(U'\frac{\partial V}{\partial x}\Big) + \frac{\partial}{\partial y}\Big(U'\frac{\partial V}{\partial y}\Big) + \frac{\partial}{\partial z}\Big(U'\frac{\partial V}{\partial z}\Big)\Big],$$

also durch Subtraction

$$18)\quad \frac{1}{\gamma}\Big(\sum\frac{\partial p_x'}{\partial t} - \sum\frac{\partial p_x'}{\partial t}\Big) = \Delta(U' - U') + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\Big(\frac{\partial}{\partial x}\Big[(U' + U')\frac{\partial V}{\partial x}\Big] + \frac{\partial}{\partial y}\Big[(U' + U')\frac{\partial V}{\partial y}\Big] + \frac{\partial}{\partial z}\Big[(U' + U')\frac{\partial V}{\partial z}\Big]\Big),$$

und zu Folge Gleichung 15)

$$19)\quad -\frac{\mathfrak{D}}{4\pi\lambda^2}\frac{\partial\,\Delta V}{\partial t} = \varepsilon e\Big\{\Delta(U' - U') + \frac{\varepsilon e}{\gamma}\Big(\frac{\partial}{\partial x}\Big[(U' + U')\frac{\partial V}{\partial x}\Big] + \frac{\partial}{\partial y}\Big[(U' + U')\frac{\partial V}{\partial y}\Big] + \frac{\partial}{\partial z}\Big[(U' + U')\frac{\partial V}{\partial z}\Big]\Big)\Big\}$$

als Differentialgleichung für V, wenn die Functionen $U' - U'$ und $U' + U'$ bekannt sind. Ist die Function V ermittelt, so ergeben sich aus den Gleichungen 11) und 12) die Grössen p' und p' und damit die ihnen proportionalen Concentrationen.

Die Gleichungen 8), 11), 12), 15) bestehen unter allen Umständen, die 10), 16), 17), 18), 19) nur, wenn die Ionengeschwindigkeiten allein von der Art der Ionen abhängen, nicht von den Coordinaten (also nicht von den Concentrationen) und wenn alle Ionen gleiche Valenz haben. Von der letzteren Bedingung kann man die Gleichungen freilich frei machen, wenn man statt der durch die Gleichungen unter 9) definirten Funtionen U', U' die folgenden einführt:

$$20)\quad W' = \Sigma\,\varepsilon_x'^2 v_x' p_x', \quad W' = \Sigma\,\varepsilon_x'^2 v_x' p_x'.$$

$$21)\quad \overline{W'} = \Sigma\,\varepsilon_x' v_x' p_x', \quad \overline{W'} = \Sigma\,\varepsilon_x' v_x' p_x'.$$

Die Gleichung 10) geht dann über in

$$10')\quad i_x = -\frac{e^2}{\gamma}\,(W' + W')\frac{\partial V}{\partial x} - e\frac{\partial(\overline{W'} - \overline{W'})}{\partial x}$$

und die Gleichung 19) ergiebt:

$$19') \quad -\frac{\mathfrak{D}}{4\pi\lambda^2}\frac{\partial \Delta V}{\partial t} = \Delta(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}') + \frac{e}{\gamma}\left(\frac{\partial}{\partial x}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial z}\right]\right).$$

Hat die Dichte der freien Elektricität ihren dauernden Werth erreicht, was in allen praktischen Fällen ausserordentlich rasch geschieht, so wird die Gleichung 19'), um zunächst diese allgemeinere zu behalten, einfacher:

$$22) \quad 0 = \frac{\gamma}{e}\Delta(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}') + \frac{\partial}{\partial x}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial x}\right] + \frac{\partial}{\partial y}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial y}\right] + \frac{\partial}{\partial z}\left[(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial z}\right]$$

und hieraus folgt nach dem Green'schen Satz (Bd. 1, S. 46):

$$23) \quad \int dq\left[\frac{\gamma}{e}\frac{\partial(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')}{\partial \nu} + (W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial \nu}\right] = 0,$$

woselbst ν die Normale zu dq ist. Unter Benutzung der Gleichung 10') ergiebt sich dann:

$$24) \quad \int i_\nu dq = 0,$$

die bekannte Beziehung für stationäre Strömung.

Da λ sehr gross ist, muss ϱ im Inneren der Lösung sehr klein sein, was wohl besser als Erfahrungssatz anzusehen sein möchte. Aus der Gleichung 14) folgt dann:

$$25) \quad \varepsilon_1' p_1' + \varepsilon_2' p_2' + \cdots = \varepsilon_1' p_1' + \varepsilon_2' p_2' + \cdots$$

Von dieser Gleichung haben wir im Voraufgehenden immer Gebrauch gemacht. Sie giebt ja, wenn die p in gleicher Weise den Concentrationen proportional sind, unsere Gleichung 14) auf S. 577.

Herr Planck berechnet sodann die Energieumsätze. Vernachlässigt wird die innere elektrostatische Energie wegen Geringfügigkeit der inneren Ladungen. Sodann die „elektromoleculare" Energie (Bd. 3, 1, S. 369) aus der etwaigen Wirkung zwischen Substanz und Elektricität. Ferner die potentielle Energie der Ionen wie bei Gasen, indem Unabhängigkeit der Bewegungen dieser Ionen von einander angenommen wird. Endlich auch die kinetische Energie der geordneten Bewegung der Ionen im Strome, weil diese Bewegung selbst, wie die Erfahrung gelehrt hat, nur eine sehr langsame ist. Es kommen also lediglich die Strömungsenergieen in Frage.

Die elektrische Stromenergie, welche in der Zeit dt durch ein Flächenelement dq in Richtung der Normale in den Raum $d\tau$ eintritt, ist (Bd. 3, 1, S. 196) gleich $i_\nu V dt dq$. Für die Osmotische haben wir

in gleicher Weise für irgend eine Ionenart $p\overline{N}_\nu \frac{1}{a} dtdq$, indem $\overline{N}_\nu$ die in der Zeiteinheit durch die Flächeneinheit senkrecht zu dieser unter dem Druck p gehende Zahl Ionen der betreffenden Gattung bedeutet. Darin ist noch a die Zahl Ionen der betreffenden Art in einer Raumeinheit. Da diese Zahl $\frac{p}{\gamma}$ beträgt, erhält man für die eintretende osmotische Energie $\gamma\overline{N}_\nu dtdq$. Und so wird die gesammte Energieänderung durch diese Ionen:

26) $$dA = (\gamma\overline{N}_\nu + i_\nu V)dtdq$$

und für alle Ionengattungen zusammen, nun ausgedehnt über die ganze Fläche q und genommen für die Zeiteinheit:

27) $$A = \int (i_\nu V + \gamma\Sigma\overline{N}_\nu)\, dq.$$

Zu Folge der Gleichung unter 5) ist

28) $$\Sigma\overline{N}_\nu = -\Sigma v_x^{\cdot}\left(\frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial v} + \frac{p_x^{\cdot}}{\gamma}\varepsilon_x^{\cdot} e\frac{\partial V}{\partial v}\right) - \Sigma v_x'\left(\frac{\partial p_x'}{\partial v} - \frac{p_x'}{\gamma}\varepsilon_x' e\frac{\partial V}{\partial v}\right).$$

Sind die v wieder constant, von x, y, z unabhängig, so hat man

29_1) $$\Sigma\overline{N}_\nu = -\gamma\frac{\partial}{\partial v}(\Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} + \Sigma p_x' v_x') - \frac{e}{\gamma}\frac{\partial V}{\partial v}(\Sigma\varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot} - \Sigma\varepsilon_x' v_x' p_x'),$$

also nach 9) und 21):

29_2) $$\Sigma\overline{N}_\nu = -\frac{\partial(U^{\cdot} + U')}{\partial v} - \frac{e}{\gamma}\frac{\partial V}{\partial v}(W^{\cdot} - \overline{W}'),$$

welche Formel auch gilt, wenn die Ionen ungleichwerthig sind.

Der Werth von i_ν ist aus Gleichung 10') zu entnehmen. Hiernach bekommt man

30_1) $$i_\nu V + \gamma\Sigma\overline{N}_\nu = -V\left(\frac{e^2}{\gamma}(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V}{\partial v} + e\frac{\partial(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')}{\partial v}\right) - \gamma\frac{\partial}{\partial v}(U^{\cdot} + U') - e(W^{\cdot} - \overline{W}')\frac{\partial V}{\partial v}$$

oder

30_2) $$i_\nu V + \gamma\Sigma\overline{N}_\nu = -\gamma\frac{\partial(U^{\cdot} + U')}{\partial v} - \frac{e^2}{2\gamma}(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V^2}{\partial v} - e\frac{\partial[V(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')]}{\partial v}$$

und

31) $$A = -\int\left\{\gamma\frac{\partial(U^{\cdot} + U')}{\partial v} + \frac{e^2}{2\gamma}(W^{\cdot} + W')\frac{\partial V^2}{\partial v} + e\frac{\partial[V(\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')]}{\partial v}\right\} dq.$$

Herr Planck berechnet diese Energie noch in anderer Weise, indem er den durch die Bewegung in Folge der elektrostatischen Kräfte erzeugten Theil als „Reibungswärme", den zweiten aus der Bewegung in Folge der osmotischen Drucke resultirenden als „Compressions- (bezw. Dilatationswärme") auffasst. Er zeigt, dass beide Berechnungsarten zu dem gleichen Ergebniss führen.

Für gleichwerthige Ionen haben wir übrigens

$$32) \qquad A = -\int \left\{ \gamma \frac{\partial (U^{\cdot} + U')}{\partial v} + \frac{\varepsilon^2 e^2}{2\gamma} (U^{\cdot} + U') \frac{\partial V^2}{\partial v} + \varepsilon e \frac{\partial [V(U^{\cdot} - U')]}{\partial v} \right\} dq.$$

So weit die allgemeine Theorie des Herrn Planck. Wir betrachten nun mit ihm einige besondere Fälle. Es sei x die Richtung des Stromes und alle Grössen sollen nur von dieser Richtung abhängen. Nach Gleichung 10') ist das Potentialgefälle innerhalb der Lösung:

$$33) \qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{e} \frac{\partial (\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')}{\partial x} + \frac{\gamma}{e^2} \frac{i}{W^{\cdot} + W'}$$

und für gleichwerthige Ionen:

$$34) \qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{\varepsilon e} \frac{\partial (U^{\cdot} - U')}{\partial x} + \frac{\gamma}{\varepsilon^2 e^2} \frac{i}{U^{\cdot} + U'}.$$

Im stromlosen Zustande, bei offener Kette, gehen diese Ausdrücke über in:

$$35) \qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{e} \frac{\partial (\overline{W}^{\cdot} - \overline{W}')}{\partial x},$$

$$36) \qquad -\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\gamma}{\varepsilon e} \frac{\partial (U^{\cdot} - U')}{\partial x}.$$

Zu derselben Beziehung führt die Gleichung 22) nach einmaliger Integration und Beachtung der Gleichung 10').

Wir nehmen ein binäres Elektrolyt mit zwei gleichwerthigen Ionen. Es ist dann:

$$U^{\cdot} = p^{\cdot} v^{\cdot}, \quad U' = p' v',$$

also da zu Folge 25):

$$p^{\cdot} = p' = p$$

ist, für offenen Stromkreis:

$$37) \qquad \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e} \frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'} \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x}$$

und

$$38) \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'} log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Rechnen wir auf Concentrationen um und beachten die Gleichungen unter 11), S. 576, so geht die Formel über in:

$$39) \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{L^{\cdot} - L'}{L^{\cdot} + L'} log\frac{c^{(2)}}{c^{(1)}} = \frac{\gamma}{\varepsilon e}\frac{l^{\cdot} - l'}{l^{\cdot} + l'} log\frac{c^{(1)}}{c^{(2)}}.$$

Die c sind die Concentrationen des Kation an denjenigen Stellen, zwischen welchen die Potentialdifferenz $V^{(2)} - V^{(1)}$ herrscht. Das ist die uns schon bekannte Nernst'sche Formel (S. 915, Gleichung 13) für das Ueberführungspotential zwischen zwei Theilen einer Lösung, indem $\gamma = \overline{R}\vartheta$ anzusetzen ist.

Die Gleichung 11) ergiebt mit Gleichung 37):

$$40) \qquad \frac{\partial p^{\cdot}}{\partial t} = \gamma v^{\cdot}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}\right) = \gamma\frac{2 v^{\cdot} v'}{v^{\cdot} + v'}\frac{\partial^2 p}{\partial x^2}.$$

Das ist die Nernst'sche Diffusionsgleichung für das Elektrolyt, die schon Bd. 2, S. 126 ff. entwickelt und an Herrn Nernst's Untersuchungen geprüft worden ist. Dort sind auch die Erweiterungen mitgetheilt, die der genannte Forscher seiner Theorie verliehen hat.

Die Dichte der freien Elektricität innerhalb der Lösung ergiebt sich bei offenem Element aus der Gleichung 13) und 37) zu:

$$41) \qquad \varrho = -\frac{\mathfrak{D}}{4\pi\lambda^2}\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = +\frac{\gamma\mathfrak{D}}{4\pi\varepsilon e\lambda^2}\frac{1}{p}\left[\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} - \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial x}\right)^2\right]\frac{v^{\cdot} - v'}{v^{\cdot} + v'}.$$

Wir können bei hinreichender Dissociation der Lösung, da die osmotischen Drucke den Concentrationen proportional sind, auch schreiben:

$$42) \qquad \varrho = \frac{\overline{R}\vartheta\mathfrak{D}}{4\pi\varepsilon e\lambda^2}\frac{l^{\cdot} - l'}{l^{\cdot} + l'}\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial x}\right).$$

Für ein constantes Gefälle der Concentration ist:

$$43) \qquad \varrho = \frac{\overline{R}\vartheta\mathfrak{D}}{4\pi\varepsilon e\lambda^2}\frac{1}{c^2}\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)^2\frac{1 - \frac{l^{\cdot}}{l'}}{1 + \frac{l^{\cdot}}{l'}}.$$

Herr Planck nimmt als Beispiel eine Salzsäurelösung, deren Ionenconcentration sich für je 1 cm um 0,001 Grammmolekel ändert. An der Stelle, wo die Concentration gerade 0,001 Molekel im Cubikcentimeter beträgt, hat man $\frac{1}{c}\frac{\partial c}{\partial x} = 1$. Bei 18° ist in absoluten Einheiten $\overline{R}\vartheta = 2{,}414 \times 10^{10}$; für e wird in elektromagnetischen Einheiten 9628 angesetzt (statt 9654, wie hier immer benutzt), für $\mathfrak{D}$ die Zahl 80, während $\lambda = 3 \times 10^{10}$ sein soll. Endlich nimmt er nach Herrn

F. Kohlrausch $\frac{l'}{l''} = \frac{272}{54}$. So berechnet er $\varrho = -1{,}186 \times 10^{-14}$. An der bezeichneten Stelle befänden sich also im Cubikcentimeter durchschnittlich nur etwa 10^{-14} elektromagnetische Einheiten, also 10^{-13} Coulombs freie negative Elektricität, das ist unendlich wenig gegen die Ladung eines Ion.

Weiter haben wir noch für die Zahl positiver und negativer Ionen, die in der Zeiteinheit durch die Querschnittseinheit in Richtung des Stromes gehen, nach Gleichung $6_3'$):

$$44_1) \qquad N = -\frac{\varepsilon e}{\gamma} p (v' - v') \frac{\partial V}{\partial x} - (v' + v') \frac{\partial p}{\partial x},$$

und da nach Gleichung 34) bei geschlossenem Stromkreis sein muss:

$$45) \qquad \frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\gamma}{\varepsilon e} \frac{v' - v'}{v' + v'} \frac{1}{p} \frac{\partial p}{\partial x} - \frac{\gamma}{\varepsilon^2 e^2} \frac{1}{v' + v'} \frac{i}{p},$$

so bekommt man

$$44_2) \qquad N = -\frac{4 v' v'}{v' + v'} \frac{\partial p}{\partial x} + \frac{1}{\varepsilon e} \frac{v' - v'}{v' + v'} i.$$

Das erste Glied ist das Diffusionsglied und in dieser Form von Herrn Nernst angegeben. Das zweite ist das Stromglied. Beide sind uns schon bekannt.

Für die entwickelte Wärme ergiebt sich nach leichter Umrechnung aus Gleichung 32) in mechanischen Einheiten:

$$46) \qquad A = \gamma \frac{4 v' v'}{v' + v'} \left[\left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_2 - \left(\frac{\partial p}{\partial x} \right)_1 \right] + \frac{\gamma}{\varepsilon e} \frac{v' - v'}{v' + v'} i \log \frac{p_2}{p_1} + \frac{\gamma}{\varepsilon^2 e^2} \frac{1}{v' + v'} \int \frac{dx}{p} i^2.$$

Der genannte Forscher sagt: „Der erste Theil ist unabhängig vom Strome, positiv oder negativ, und entspricht der osmotischen Arbeit. Sein Werth hängt nur ab von der Zu- oder Abnahme der Gesammtzahl der Ionen. Der zweite Theil ist proportional der Stromintensität, positiv oder negativ, und rührt her von der Ueberwindung der in der Lösung bestehenden elektrischen Spannungen. Der dritte Theil endlich ist positiv und giebt die Joule'sche Wärme.“ Damit ist der Fall einer einzigen Lösung erschöpft.

Herr Planck hat auch den Fall zweier Lösungen behandelt, erst wenn die beiden Lösungen das gleiche Elektrolyt enthalten, später[1]), wenn die Elektrolyte in ihnen verschieden sind. Wir wenden uns sogleich diesem allgemeineren Falle zu. Es seien zwei Lösungen gegeben, die sich berühren. Innerhalb jeder der beiden Lösungen, bis in die Nähe

[1]) Wiedem. Ann. 40, 561 (1890).

der Berührungsfläche, seien alle osmotischen Drucke, alle Concentrationen von x unabhängig. An der Berührungsfläche wird ein allmählicher Uebergang der beiden Lösungen in einander vorausgesetzt. Die Dicke der Schicht, innerhalb deren dieser Uebergang stattfindet, sei gleich δ. Dann wird jedes p nur innerhalb dieser Schicht, von $x = 0$ bis $x = \delta$, mit x variabel sein. Es wird angenommen, dass in dieser Schicht sich sehr rasch ein stationärer Zustand herstellt, so dass darin die p nur von x, nicht von t abhängen. Von Aenderung durch Diffusion ist also abgesehen. Die Gleichungen 11) und 12) sind zu beiden Seiten der Schicht identisch erfüllt. Innerhalb der Schicht aber geben sie für positive und negative Ionen:

47) $$0 = \gamma \frac{\partial^2 p_\varkappa^{\cdot}}{\partial x^2} + \varepsilon_\varkappa^{\cdot} e \frac{\partial}{\partial x}\left(p_\varkappa^{\cdot} \frac{\partial V}{\partial x}\right), \quad \varkappa = 1, 2, 3 \ldots,$$

48) $$0 = \gamma \frac{\partial^2 p_\varkappa'}{\partial x^2} - \varepsilon_\varkappa' e \frac{\partial}{\partial x}\left(p_\varkappa' \frac{\partial V}{\partial x}\right), \quad \varkappa = 1, 2, 3, \ldots,$$

oder nach einmaliger Integration:

49) $$C_\varkappa^{\cdot} = \gamma \frac{\partial p_\varkappa^{\cdot}}{\partial x} + \varepsilon_\varkappa^{\cdot} e p_\varkappa^{\cdot} \frac{\partial V}{\partial x}, \quad \varkappa = 1, 2, 3, \ldots,$$

50) $$C_\varkappa' = \gamma \frac{\partial p_\varkappa'}{\partial x} - \varepsilon_\varkappa' e p_\varkappa' \frac{\partial V}{\partial x}, \quad \varkappa = 1, 2, 3, \ldots$$

Die weitere Behandlung hat Herr Planck nur für den Fall gleichwerthiger Ionen durchgeführt. Setzt man:

51) $$\Sigma C_\varkappa^{\cdot} = C^{\cdot}, \quad \Sigma C_\varkappa' = C',$$

52) $$\Sigma p_\varkappa^{\cdot} = \Sigma p_\varkappa' = p,$$

so folgt durch Addition:

53) $$C^{\cdot} = \gamma \frac{\partial p}{\partial x} + \varepsilon e p \frac{\partial V}{\partial x},$$

54) $$C' = \gamma \frac{\partial p}{\partial x} - \varepsilon e p \frac{\partial V}{\partial x},$$

also

55) $$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{C^{\cdot} + C'}{2\gamma},$$

56) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{C^{\cdot} - C'}{2\varepsilon e p}.$$

Aus der Integration von Gleichung 55) folgt:

57) $$p = \frac{C^{\cdot} + C'}{2\gamma} x + \Gamma,$$

wo Γ eine Constante bedeutet. Nennen wir die Werte von p zu beiden Seiten der Schicht für $x = 0$ und $x = \delta$ bezw. $p^{(1)}$ und $p^{(2)}$, so dass

58) $$p^{(1)} = \Gamma, \quad p^{(2)} = \frac{C^{\cdot} + C'}{2\gamma} \delta + \Gamma$$

ist, so folgt also

59) $$p = \frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta} x + p^{(1)}.$$

Hiernach wird aus 56):

60) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2\varepsilon e[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}$$

und durch Integration von $x = 0$ bis $x = \delta$:

61) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2\varepsilon e(p^{(2)} - p^{(1)})} log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Das also ist die Potentialdifferenz der beiden Lösungen gegen einander. Aber, um es nochmals hervorzuheben, nur, wenn die Ionen alle die gleiche Valenz Eins besitzen.

Wir erweitern hier die Gleichungen zunächst für den so oft stattfindenden Fall, dass die positiven Ionen andere Valenz haben als die negativen. Die Valenz jener nennen wir $\varepsilon^{\cdot}$, die Valenz dieser ε'. Wir haben dann, da $\varepsilon^{\cdot}\Sigma p^{\cdot} = \varepsilon'\Sigma p'$ ist, wenn wir diese Grösse mit P bezeichnen, an Stelle der Gleichungen 53) und 54):

53') $$C^{\cdot} = \gamma \frac{\partial \Sigma p_x^{\cdot}}{\partial x} + eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

54') $$C' = \gamma \frac{\partial \Sigma p_x'}{\partial x} - eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

woraus folgt:

62) $$\Sigma(p_x^{\cdot} + p_x') = \frac{\Sigma\left(p_x^{\cdot(2)} + p_x'^{(2)} - p_x^{\cdot(1)} - p_x'^{(1)}\right)}{\gamma} x + \Sigma\left(p_x^{\cdot(1)} + p_x'^{(1)}\right),$$

oder, indem

63) $$\Sigma(p_x^{\cdot} + p_x') = 2p$$

gesetzt wird,

64) $$p = \frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta} x + p^{(1)},$$

wie früher.

Ferner ist auch:

$53_1''$) $$\varepsilon^{\cdot} C^{\cdot} = \gamma \frac{\partial P}{\partial x} + \varepsilon^{\cdot} eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

$54_1''$) $$\varepsilon' C' = \gamma \frac{\partial P}{\partial x} - \varepsilon' eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

also, indem

65) $$\varepsilon^{\cdot} C^{\cdot} = \mathfrak{C}^{\cdot}, \quad \varepsilon' C' = \mathfrak{C}'$$

gesetzt wird,

$53_2''$) $$\mathfrak{C}^{\cdot} = \gamma \frac{\partial P}{\partial x} + \varepsilon^{\cdot} eP\frac{\partial V}{\partial x},$$

$54_2''$) $$\mathfrak{C}' = \gamma \frac{\partial P}{\partial x} - \varepsilon' eP\frac{\partial V}{\partial x}.$$

Hieraus folgt:

66) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}'}{e(\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon')P}.$$

Es ist aber

67) $$\Sigma p_x^{\cdot} = \frac{P}{\varepsilon^{\cdot}}, \quad \Sigma p_x' = \frac{P}{\varepsilon'}; \quad \Sigma(p_x^{\cdot} + p_x') = P\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'} = 2p,$$

somit nach 64):

68) $$P = \frac{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\left(\frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta}x + p^{(1)}\right).$$

So bekommen wir:

69) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon' e[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}.$$

Die Integration ergiebt:

70) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon' e(p^{(2)} - p^{(1)})} \log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Setzt man entsprechend einer Bezeichnung des Herrn Planck:

71) $$\left(\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\right)^{\frac{(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}{(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}\frac{1}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}} = \xi,$$

so wird hiernach

72) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\gamma}{e}\log\xi$$

Nach dem Genannten bestimmt sich nun die Grösse $\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}'$ in sehr eigenartiger Weise. Multiplicirt man die Gleichung unter 49) mit $\varepsilon^{\cdot}v_x^{\cdot}$ und addirt für alle x, und verfährt entsprechend mit der Gleichung unter 50), so wird:

73) $$\varepsilon^{\cdot}\Sigma v_x^{\cdot}C_x = \varepsilon^{\cdot}\gamma\frac{\partial}{\partial x}(\Sigma v_x^{\cdot}p_x^{\cdot}) + \varepsilon^{\cdot 2}e\frac{\partial V}{\partial x}\Sigma v_x^{\cdot}p_x^{\cdot}$$
$$= \varepsilon^{\cdot}\gamma\frac{\partial U^{\cdot}}{\partial x} + \varepsilon^{\cdot 2}eU^{\cdot}\frac{\partial V}{\partial x},$$

74) $$\varepsilon'\Sigma v_x'C_x' = \varepsilon'\gamma\frac{\partial}{\partial x}(\Sigma v_x'p_x') - \varepsilon'^2 e\frac{\partial V}{\partial x}\Sigma v_x'p_x'$$
$$= \varepsilon'\gamma\frac{\partial U'}{\partial x} - \varepsilon'^2 eU'\frac{\partial V}{\partial x}.$$

Andererseits ist zu Folge der Gleichungen 35), 20) und 21):

75) $$\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{\gamma}{e}\frac{\frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon^{\cdot}\Sigma v_x^{\cdot}p_x^{\cdot} - \varepsilon'\Sigma v_x'p_x')}{\varepsilon^{\cdot 2}\Sigma v_x^{\cdot}p_x^{\cdot} + \varepsilon'^2\Sigma v_x^{\cdot}p_x'},$$

also ergiebt sich aus 73) und 74):

76) $$\varepsilon^{\cdot}\Sigma v_x^{\cdot}C_x^{\cdot} = \varepsilon'\Sigma v_x'C_x',$$

oder nach Gleichung 65):

77) $$\Sigma v_x' \mathfrak{S}_x' = \Sigma v_x' \mathfrak{S}_x' = \mathfrak{S}.$$

Die Grösse $\mathfrak{S}$ ist eine neue Constante.

Hiernach geben die Gleichungen 73) und 74) nach Einführung des Werthes von $\frac{\partial V}{\partial x}$ aus Gleichung 69)

78) $$\mathfrak{S} = \varepsilon^{\cdot}\gamma \frac{\partial U^{\cdot}}{\partial x} + \varepsilon^{\cdot 2} U^{\cdot} \frac{(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'[(p^{(2)} - p^{(1)})x + \overline{\delta}]},$$

79) $$\mathfrak{S} = \varepsilon'\gamma \frac{\partial U'}{\partial x} - \varepsilon'^2 U' \frac{(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'[(p^{(2)} - p^{(1)})x + \delta]}.$$

Aus der Integration der ersten Gleichung folgt

80) $$\varepsilon^{\cdot} U^{\cdot} = \frac{2\mathfrak{S}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta} + L^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-\frac{\varepsilon^{\cdot}}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}\frac{\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}'}{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})}\delta}.$$

$L^{\cdot}$ ist die Integrationsconstante. Nennen wir die Werthe von $U^{\cdot}$ für $x = 0$ und $x = \delta$ bezw. $U^{\cdot(1)}$, $U^{\cdot(2)}$, so wird

81) $$\varepsilon^{\cdot} U^{\cdot(1)} = \frac{2\mathfrak{S} p^{(1)}\delta}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta} + L^{\cdot}(p^{(1)}\delta)^{-\frac{\varepsilon^{\cdot}}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}\frac{\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}'}{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})}\delta}.$$

82) $$\varepsilon^{\cdot} U^{\cdot(2)} = \frac{2\mathfrak{S} p^{(2)}\delta}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta} + L^{\cdot}(p^{(2)}\delta)^{-\frac{\varepsilon^{\cdot}}{2\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}\frac{\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}'}{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})}\delta},$$

also zu Folge Gleichung 71)

83) $$\varepsilon^{\cdot}(\xi^{\varepsilon^{\cdot}} U^{\cdot(2)} - U^{\cdot(1)}) = \frac{2\mathfrak{S}(\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p^{(2)} - p^{(1)})\delta}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}.$$

Und analog aus 79)

84) $$\varepsilon'(U'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} U'^{(1)}) = \frac{2\mathfrak{S}(p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p^{(1)})\delta}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) - \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}.$$

Damit bekommen wir

85) $$\frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} U^{\cdot(2)} - U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} U'^{(1)}} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}} \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p^{(2)} - p^{(1)}}{p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p^{(1)}} \frac{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) - \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{S}^{\cdot} - \mathfrak{S}')\delta}.$$

Aus der Gleichung 71) folgt noch

$$86) \qquad \frac{1}{2\,\varepsilon^{\cdot}\varepsilon'}(\mathfrak{E}^{\cdot}-\mathfrak{E}')\,\delta = (p^{(2)}-p^{(1)})\,\gamma\,\frac{log\,\xi}{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}}.$$

Und so ergiebt sich zuletzt

$$87_1) \qquad \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\,\frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}}U^{\cdot(2)}-U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}U'^{(1)}} = \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}}p^{(2)}-p^{(1)}}{p^{(2)}-\xi^{\varepsilon'}p^{(1)}}\cdot\frac{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-log\,\xi^{\varepsilon'}}{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+log\,\xi^{\varepsilon^{\cdot}}},$$

eine transcendente Gleichung zur Bestimmung von ξ. Ist diese Grösse ermittelt, so giebt die Gleichung 72) die Potentialdifferenz zwischen den beiden Lösungen. Für $\varepsilon' = \varepsilon^{\cdot} = \varepsilon$, also für Elektrolyte, deren Anionen die gleiche Werthigkeit haben wie die Kationen, wird

$$87_1') \qquad \frac{\xi^{\varepsilon}U^{\cdot(2)}-U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)}-\xi^{\varepsilon}U'^{(1)}} = \frac{\xi^{\varepsilon}p^{(2)}-p^{(1)}}{p^{(2)}-\xi^{\varepsilon}p^{(1)}}\cdot\frac{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-log\,\xi^{\varepsilon}}{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+log\,\xi^{\varepsilon}}.$$

Ist endlich $\varepsilon = 1$, also alles einwerthig, so folgt

$$88_1) \qquad \frac{\xi\,U^{\cdot(2)}-U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)}-\xi\,U'^{(1)}} = \frac{\xi\,p^{(2)}-p^{(1)}}{p^{(2)}-\xi\,p^{(1)}}\,\frac{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-log\,\xi}{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+log\,\xi},$$

die berühmte Planck'sche Gleichung für diesen Fall.

Setzen wir

$$89) \qquad \frac{U^{\cdot(2)}}{U^{\cdot(1)}} = \frac{(\Sigma\,v_x^{\cdot}p_x^{\cdot})^{(2)}}{(\Sigma\,v_x^{\cdot}p_x^{\cdot})^{(1)}} = \mathfrak{U}^{\cdot},\quad \frac{U'^{(2)}}{U'^{(1)}} = \frac{(\Sigma\,v_x'p_x')^{(2)}}{(\Sigma\,v_x'p_x')^{(1)}} = \mathfrak{U}',$$

$$90) \qquad \frac{U^{\cdot(1)}}{U'^{(1)}} = \frac{(\Sigma\,v_x^{\cdot}p_x^{\cdot})^{(1)}}{(\Sigma\,v_x'p_x')^{(1)}} = \mathfrak{U}'',$$

so gehen die Gleichungen 87) und 88) über in

$$87_2) \qquad \frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon'}\,\frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}}\mathfrak{U}^{\cdot}-1}{\mathfrak{U}'-\xi^{\varepsilon'}}\,\mathfrak{U}'' = \frac{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\,\xi^{\varepsilon^{\cdot}}-1}{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\xi^{\varepsilon'}}\cdot\frac{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-log\,\xi^{\varepsilon'}}{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+log\,\xi^{\varepsilon^{\cdot}}},$$

$$87_2') \qquad \frac{\xi^{\varepsilon}\mathfrak{U}^{\cdot}-1}{\mathfrak{U}'-\xi^{\varepsilon}}\,\mathfrak{U}'' = \frac{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\,\xi^{\varepsilon}-1}{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\xi^{\varepsilon}}\cdot\frac{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-log\,\xi^{\varepsilon}}{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+log\,\xi^{\varepsilon}},$$

$$88_2) \qquad \frac{\xi\,\mathfrak{U}^{\cdot}-1}{\mathfrak{U}'-\xi}\,\mathfrak{U}'' = \frac{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}\,\xi-1}{\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-\xi}\cdot\frac{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}-log\,\xi}{log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}+log\,\xi}.$$

Herr Johnson[1]) hat die Formeln des Herrn Planck auch für mehrwerthige binäre Elektrolyte behandelt und gezeigt, wie man zu Integralen zu gelangen vermag. Ich kann auf seine Arbeit nur verweisen, principiell Neues wird nicht beigebracht.

Nun gehen wir auf die allgemeinen Gleichungen zurück, um einige weitere Ergebnisse abzuleiten, und für die Planck'sche Theorie eine Deutung zu gewinnen, die zugleich die Grenzen ihrer Gültigkeit feststellt. Dabei lassen wir jede Voraussetzung über die Werthigkeit der Ionen fallen.

Wir haben zwei sich berührende Lösungen, deren Ionen in einander durch die Grenzschicht diffundiren; Kationen sowohl wie Anionen gehen nach der einen und nach der anderen Richtung. Wir nennen die osmotischen Drucke der Kationen und Anionen, welche aus den Elektrolyten in Lösung (I) hervorgegangen sind, p_{11}, p_{12}, p_{13}, ...; p'_{11}, p'_{12}, p'_{13}, ... Die Werthe dieser Grössen in der Lösung (I) heben wir durch den Exponentindex (1) hervor, die in der Lösung (II) in gleicher Weise durch (2). Für die osmotischen Drucke der Ionen aus den Elektrolyten der Lösung (II) benutzen wir die Bezeichnungen p_{21}, p_{22}, p_{23}, ...; p'_{21}, p'_{22}, p'_{23}, ... und heben ihre Werthe in den verschiedenen Lösungen ebenfalls durch die Indices (1), (2) hervor. Entsprechend sollen die Werthigkeiten ε und die Beweglichkeiten v bezeichnet werden. Dann gelten als Gleichungen

für die Ionen der Lösung (I):

$$\text{I} \begin{cases} 53''') & C_{1x} = \gamma \dfrac{\partial p_{1x}}{\partial x} + \varepsilon_{1x} e p_{1x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(1)}, \\ 54''') & C'_{1x} = \gamma \dfrac{\partial p'_{1x}}{\partial x} - \varepsilon'_{1x} e p'_{1x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(1)}; \end{cases}$$

für die Ionen der Lösung (II):

$$\text{II} \begin{cases} 53''') & \overline{C}_{2x} = -\gamma \dfrac{\partial p_{2x}}{\partial x} - \varepsilon_{2x} e p_{2x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}, \\ 54''') & \overline{C}'_{2x} = -\gamma \dfrac{\partial p'_{2x}}{\partial x} + \varepsilon'_{2x} e p'_{2x} \left(\dfrac{\partial V}{\partial x}\right)^{(2)}, \end{cases}$$

indem als positive Richtung der x die von Lösung (I) zu Lösung (II) festgestellt wird, als negative die entgegengesetzte von Lösung (II) zu Lösung (I). Ersetzen wir die Constanten $\overline{C}_{2x}$, $\overline{C}'_{2x}$ durch ihre negativen Beträge, die wir mit C_{2x}, C'_{2x} bezeichnen, so geht das Gleichgewichtssystem II) formal in das I) über. Wir brauchen also nur das erstere zu betrachten und können zuvörderst die unteren Indices 1, 2 fortlassen, die aber bei detaillirter Rechnung wieder eingeführt werden müssen.

---

[1]) Ann. f. Phys. 14, 995 (1904).

Wir setzen nun

91) $$\Sigma p_x^{\cdot} = p^{\cdot}, \quad \Sigma p_x' = p', \quad p^{\cdot} + p' = 2\bar{p},$$

so werden im Allgemeinen $p^{\cdot}$ und p' von einander verschieden sein. Da jedoch $\Sigma \varepsilon_x^{\cdot} p_x^{\cdot} = \Sigma \varepsilon_x' p_x'$ ist, bekommt man aus den Gleichungen durch Summation

92) $$C^{\cdot} + C' = \gamma \frac{\partial (p^{\cdot} + p')}{\partial x} = 2\gamma \frac{\partial \bar{p}}{\partial x},$$

also, indem

93_1) $$C^{\cdot} + C' = \Sigma (C_x^{\cdot} + C_x') = \overline{C}$$

gesetzt wird,

$$\bar{p} = \frac{\overline{C}}{2\gamma} x + \Gamma',$$

oder

93_2) $$\bar{p} = \frac{\bar{p}^{(2)} - \bar{p}^{(1)}}{\delta} x + \bar{p}^{(1)},$$

$\bar{p}^{(2)}$ und $\bar{p}^{(1)}$ sind die Werthe von $\bar{p}$ für $x = \delta$ und $x = 0$.

Für $\frac{\partial V}{\partial x}$ erhalten wir aus 53) und 54)

94) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\Sigma (\varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} - \varepsilon_x' C_x')}{e \Sigma (\varepsilon_x^{\cdot 2} p_x^{\cdot} + \varepsilon_x'^2 p_x')}.$$

Wir wollen die weitere Rechnung zunächst unter der Annahme verfolgen, dass jeder der osmotischen Drucke im gleichen Sinne lineare Function von x ist wie die Summe aller osmotischen Drucke. Dass dieses keine specielle Annahme ist, wird sich später zeigen. Wir setzen also

95) $$p_x^{\cdot} = \frac{p_x^{\cdot (2)} - p_x^{\cdot (1)}}{\delta} x + p_x^{\cdot (1)},$$

96) $$p_x' = \frac{p_x'^{(2)} - p_x'^{(1)}}{\delta} x + p_x'^{(1)},$$

wodurch die Gleichung 93) erfüllt ist. Die Gleichungen unter I ergeben dann

97) $$e \frac{\partial V}{\partial x} = + \frac{1}{\varepsilon_x^{\cdot}} \frac{C_x^{\cdot} \delta - \gamma (p_x^{\cdot (2)} - p_x^{\cdot (1)})}{(p_x^{\cdot (2)} - p_x^{\cdot (1)}) x + p_x^{\cdot (1)} \delta} = + \frac{1}{\varepsilon_x^{\cdot}} \frac{\frac{C_x^{\cdot} \delta}{p_x^{\cdot (1)}} - \gamma \left(\frac{p_x^{\cdot (2)}}{p_x^{\cdot (1)}} - 1 \right)}{\left(\frac{p_x^{\cdot (2)}}{p_x^{\cdot (1)}} - 1 \right) x + \delta},$$

98) $$e \frac{\partial V}{\partial x} = - \frac{1}{\varepsilon_x'} \frac{C_x' \delta - \gamma (p_x'^{(2)} - p_x'^{(1)})}{(p_x'^{(2)} - p_x'^{(1)}) x + p_x'^{(1)} \delta} = - \frac{1}{\varepsilon_x'} \frac{\frac{C_x' \delta}{p_x'^{(1)}} - \gamma \left(\frac{p_x'^{(2)}}{p_x'^{(1)}} - 1 \right)}{\left(\frac{p_x'^{(2)}}{p_x'^{(1)}} - 1 \right) x + \delta}.$$

Jeder dieser Werthe muss für alle Beträge des x von den besonderen Beträgen der ε und p unabhängig sein. Das kann nur eintreffen, wenn wir haben:

erstens

$$99) \qquad \frac{p_1^{\cdot(2)}}{p_1^{\cdot(1)}} = \frac{p_2^{\cdot(2)}}{p_2^{\cdot(1)}} = \frac{p_3^{\cdot(2)}}{p_3^{\cdot(1)}} = \cdots = \mathfrak{p}^{\cdot},$$

$$100) \qquad \frac{p_1'^{(2)}}{p_1'^{(1)}} = \frac{p_2'^{(2)}}{p_2'^{(1)}} = \frac{p_3'^{(2)}}{p_3'^{(1)}} = \cdots = \mathfrak{p}',$$

d. h. es müssen sich die Drucke aller Kationen und ebenso die aller Anionen bei dem Uebergang aus einer Lösung in die andere in gleichem Verhältniss ändern,

und zweitens

$$101) \qquad C_x^{\cdot}\delta = p_x^{\cdot(1)}(\gamma + \varepsilon_x^{\cdot}F^{\cdot})(\mathfrak{p}^{\cdot} - 1),$$

$$102) \qquad C_x'\delta = p_x'^{(1)}(\gamma + \varepsilon_x'F')(\mathfrak{p}' - 1).$$

$F^{\cdot}$ ist für alle Kationen, F' für alle Anionen die gleiche Function von $\mathfrak{p}^{\cdot}$ bezw. $\mathfrak{p}'$. Die Gleichungen 97) und 98) geben dann

$$103) \qquad e\frac{\partial V}{\partial x} = +\frac{(\mathfrak{p}^{\cdot} - 1)}{(\mathfrak{p}^{\cdot} - 1)x + \delta}F^{\cdot},$$

$$104) \qquad e\frac{\partial V}{\partial x} = -\frac{(\mathfrak{p}' - 1)}{(\mathfrak{p}' - 1)x + \delta}F'.$$

Diese Gleichungen aber können zusammen nur bestehen, wenn

$$105) \qquad \mathfrak{p}^{\cdot} = \mathfrak{p}'$$

und

$$106) \qquad F^{\cdot} = -F'$$

ist. Also sollen alle Ionen überhaupt beim Uebergang aus der einen Lösung in die andere ihre Concentrationen in dem gleichen Verhältniss ändern. Inwiefern dieses eine nothwendige Bedingung für die Planck'sche Theorie ist, wird sich später zeigen, bis zu einem gewissen Grade leuchtet sie auch ein. Nunmehr können wir die unterscheidenden Zeichen fortlassen und schreiben

$$107) \qquad \frac{\partial V}{\partial x} = \frac{1}{e}\frac{(\mathfrak{p} - 1)}{(\mathfrak{p} - 1)x + \delta}F,$$

wo also $\mathfrak{p}$ das Aenderungsverhältniss des osmotischen Druckes (also auch der Concentration) eines Ion ist, beim Uebergang aus der einen Lösung in die andere feststellt und F eine noch unbekannte Function von $\mathfrak{p}$ bedeutet.

Die Integration ergiebt

$$108) \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{F}{e}log\,\mathfrak{p}.$$

Weiter haben wir an Stelle der Gleichungen unter 73) und 74)

109) $$\Sigma \varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial}{\partial x} \Sigma (\varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})$$
$$+ e \frac{\partial V}{\partial x} \Sigma \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial \overline{W}^{\cdot}}{\partial x} + e \frac{\partial V}{\partial x} W^{\cdot},$$

110) $$\Sigma \varepsilon_x' C_x' v_x' = \gamma \frac{\partial}{\partial x} \Sigma (\varepsilon_x' v_x' p_x')$$
$$- e \frac{\partial V}{\partial x} \Sigma \varepsilon_x'^2 v_x' p_x' = \gamma \frac{\partial \overline{W'}}{\partial x} - e \frac{\partial V}{\partial x} W',$$

somit

111) $$\Sigma \varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} v_x^{\cdot} - \Sigma \varepsilon_x' C_x' v_x' = \gamma \frac{\partial}{\partial x} (\overline{W}^{\cdot} - \overline{W'}) + e \frac{\partial V}{\partial x} (W^{\cdot} + W'),$$

woraus nach Gleichung 35) entsprechend der Gleichung 68) sich ergiebt

112_1) $$\Sigma \varepsilon_x^{\cdot} C_x^{\cdot} v_x^{\cdot} = \Sigma \varepsilon_x' C_x' v_x'.$$

Integrirbar wie im Falle gleichwerthiger Kationen und gleichwerthiger Anionen sind die Gleichungen 109) und 110) nicht. Setzt man aber in die Gleichung 112_1) für die $C_x^{\cdot}$ und C_x' ihre Werthe nach den Gleichungen 101), 102) ein, also

113) $$C_x^{\cdot} \delta = p_x^{\cdot (1)} (\mathfrak{p} - 1)(\gamma + F \varepsilon_x^{\cdot}),$$

114) $$C_x' \delta = p_x'^{(1)} (\mathfrak{p} - 1)(\gamma - F \varepsilon_x'),$$

so wird

112_2) $$\Sigma \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot (1)} (\gamma + F \varepsilon_x^{\cdot}) = \Sigma \varepsilon_x' v_x' p_x'^{(1)} (\gamma - F \varepsilon'),$$

also

115_1) $$F = \gamma \frac{\Sigma (\varepsilon_x' v_x' p_x'^{(1)} - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot (1)})}{\Sigma (\varepsilon_x'^2 v_x' p_x'^{(1)} + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot (1)})},$$

oder auch

115_2) $$F = \gamma \frac{\Sigma (\varepsilon_x' v_x' p_x'^{(2)} - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot (2)})}{\Sigma (\varepsilon_x'^2 v_x' p_x'^{(2)} + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot (2)})}.$$

Wir schreiben deshalb

115_3) $$F = \gamma \frac{\Sigma (\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma (\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})},$$

und verstehen unter $p^{\cdot}$, p' entweder $p^{\cdot (1)}$, $p'^{(1)}$ oder $p^{\cdot (2)}$, $p'^{(2)}$.

Nunmehr bekommen wir wegen $\gamma = \overline{R}\vartheta$

116_1) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\Sigma (\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma (\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})} \log \mathfrak{p}.$$

Beachtet man noch, dass

$$p_1^{\cdot (2)} + p_2^{\cdot (2)} + p_3^{\cdot (2)} + \cdots = \mathfrak{p} (p_1^{\cdot (1)} + p_2^{\cdot (1)} + p_3^{\cdot (1)} + \cdots)$$
$$p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)} + p_3'^{(2)} + \cdots = \mathfrak{p} (p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} + p_3'^{(1)} + \cdots)$$

ist, so kann man auch schreiben

116_2) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\Sigma (\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma (\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})} \log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}},$$

woselbst $p^{(2)}$, $p^{(1)}$ den Gesammtdruck der positiven oder der negativen Ionen oder überhaupt aller Ionen in der einen und der anderen Lösung angiebt. Irrthümer werden vermieden, wenn wir schreiben

$$116_8) \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\left[\left(\frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}\right)^{(1)} + \left(\frac{\Sigma(\varepsilon_x' v_x' p_x' - \varepsilon_x^{\cdot} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}{\Sigma(\varepsilon_x'^2 v_x' p_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} v_x^{\cdot} p_x^{\cdot})}\right)^{(2)}\right] log\, \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Die obigen Gleichungen sind andere als die von Herrn Planck selbst angegebenen. Ich will darum noch untersuchen, zu welchen Folgerungen die Annahme, welche zu ihnen geleitet hat — dass nämlich nicht bloss die Summen der zusammengehörigen Drucke lineare Functionen von x sind, sondern jeder der Einzeldrucke eine solche lineare Function darstellt —, hinsichtlich der Planck'schen Theorie führt. Der Einfachheit wegen betrachte ich zunächst nur den vom Genannten allein behandelten Fall der Gleichwerthigkeit aller Ionen mit $\varepsilon = 1$. Wir setzen in die Planck'schen auf die Einzelionen sich beziehenden Ausgangsgleichungen 49) und 50), den ebenfalls von Herrn Planck abgeleiteten Werth für $\frac{\partial V}{\partial x}$ nach Gleichung 60). Dann wird also, um zunächst nur die Gleichung 49) zu behandeln,

$$117) \qquad C_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial x} + \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]} p_x^{\cdot}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist [genau wie das der Gleichung 78)]

$$118) \qquad p_x^{\cdot} = \frac{2C_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]}{[2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + (C^{\cdot} - C')\delta]} + L_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-\frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}}.$$

Demnach bekommen wir

$$119) \qquad \Sigma p_x^{\cdot} = [(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]\left[\frac{2\Sigma C_x^{\cdot}}{[2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma + (C^{\cdot} - C')\delta]} + \sum L_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-1 - \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}}\right].$$

Nach Herrn Planck ist aber, Gleichung 59),

$$p^{\cdot} = \Sigma p_x^{\cdot} = \frac{p^{(2)} - p^{(1)}}{\delta} x + p^{(1)}.$$

Also müssten wir haben

$$120) \qquad \frac{2\Sigma C_x^{\cdot}}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma + (C^{\cdot} - C')\delta} + \sum L_x^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-1 - \frac{(C^{\cdot} - C')\delta}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}} = \frac{1}{\delta}.$$

Eine solche Gleichung aber kann für alle x nur bestehen, wenn entweder $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$ ist, oder wenn

$$\frac{(C^{\cdot} - C')\,\delta}{2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma} = -1$$

ist. Im letzteren Falle ergäbe sich dann sofort, dass in der That auch in der Planck'schen Behandlungsweise jeder der osmotischen Drucke $p_x^{\cdot}$ nothwendig eine lineare Function von x ist.

Aus der Gleichung 50) würde man aber in derselben Weise erhalten, dass

121)
$$\frac{2\,\Sigma C_x'}{2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma - (C^{\cdot} - C')\,\delta} + \sum L_x' [(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta]^{-1 + \frac{(C^{\cdot} - C')\,\delta}{2(p^{(2)} - p^{(1)})\gamma}} = \frac{1}{\delta}$$

sein muss. In Verbindung mit dem obigen folgt also, dass nur die Annahme $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$ und $\Sigma L_x' = 0$ zulässig ist. Damit bekämen wir weiter

122)
$$\begin{cases} 2\,\Sigma C_x^{\cdot}\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma + (C^{\cdot} - C')\,\delta, \\ 2\,\Sigma C_x'\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma - (C^{\cdot} - C')\,\delta, \end{cases}$$

oder zu Folge 51)

123)
$$\begin{cases} 2\,C^{\cdot}\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma + (C^{\cdot} - C')\,\delta, \\ 2\,C'\,\delta = 2\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,\gamma - (C^{\cdot} - C')\,\delta. \end{cases}$$

Beide Gleichungen ergeben dieselbe Beziehung

$$(C^{\cdot} + C')\,\delta = 2\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)}),$$

die schon aus den Gleichungen 57) und 59) bekannt ist, so dass die Annahme $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$, $\Sigma L_x' = 0$ zu der Planck'schen Gleichung 59) zurückführt.

Wenn nun $\Sigma L_x^{\cdot} = 0$ sein soll, so müssen entweder alle $L_x^{\cdot}$ einzeln Null sein, was der hier gemachten Annahme entspricht, oder es muss ein Theil der $L_x^{\cdot}$ positiv sein, ein anderer negativ. Ich schreibe jetzt die Gleichungen für die p_x in der Form

124)
$$\frac{p_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = A_x^{\cdot} + \overline{L}_x^{\cdot}\,\frac{(p^{\cdot})^{-\alpha}}{p^{\cdot}},$$

125)
$$\frac{p_x'}{p'} = A_x' + \overline{L}_x'\,\frac{(p')^{+\alpha}}{p'},$$

woselbst

126)
$$A_x^{\cdot} = \frac{C_x^{\cdot}\,\delta}{\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,(1+\alpha)}, \quad A_x' = \frac{C_x'\,\delta}{\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\,(1-\alpha)},$$

127)
$$\alpha = \frac{(C^{\cdot} - C')\,\delta}{2\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})},$$

128)
$$\overline{L}_x^{\cdot} = L_x^{\cdot}\,\delta^{-\alpha}, \quad \overline{L}_x' = L_x'\,\delta^{+\alpha},$$

ist. Diejenigen $p_x^{\cdot}$, für welche $\bar{L}_x^{\cdot}$ positiv ist, seien $(\Sigma p_x^{\cdot})_+$, diejenigen, für welche $\bar{L}_x^{\cdot}$ negativen Werth hat, $(\Sigma p_x^{\cdot})_-$, die zugehörigen Werthe der L seien $(\bar{L}_x^{\cdot})_+$, $(\bar{L}_x)_-$. Entsprechende Bezeichnungen gelten für die p', L'. Es ist dann

129) $$(\Sigma \bar{L}_x^{\cdot})_+ = (\Sigma \bar{L}_x^{\cdot})_- = A, \quad \Sigma (L_x')_+ = (\Sigma L_x')_- = A'$$

und beispielsweise nach Gleichung 124)

130) $$\frac{(\Sigma p_x^{\cdot})_+}{p^{\cdot}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_+ + A \frac{(p^{\cdot})^{-\alpha}}{p^{\cdot}},$$

131) $$\frac{(\Sigma p_x^{\cdot})_-}{p^{\cdot}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_- - A \frac{(p^{\cdot})^{-\alpha}}{p^{\cdot}}.$$

Jede dieser Gleichungen muss für alle Werthe der x gelten. Nehmen wir die Grenzwerthe δ und 0, so folgt aus diesen Gleichungen

132), 133)
$$\begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_+^{(2)}}{p^{\cdot(2)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_+ + A \dfrac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}}, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_+^{(1)}}{p^{\cdot(1)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_+ + A \dfrac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}}, \end{cases}$$

134), 135)
$$\begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_-^{(2)}}{p^{\cdot(2)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_- - A \dfrac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}}, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot})_-^{(1)}}{p^{\cdot(1)}} = (\Sigma A_x^{\cdot})_- - A \dfrac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}}. \end{cases}$$

Somit

136) $$\frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+}{p^{\cdot(1)}} = + A \left(\frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}} \right),$$

137) $$\frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_-}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_-}{p^{\cdot(2)}} = - A \left(\frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}} - \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}} \right).$$

Nun kennzeichnen (2), (1) zwei ganz willkürlich zusammenstellbare Elektrolyte. Es braucht also zwischen den $p^{(2)}$ und den $p^{(1)}$ nicht der geringste Zusammenhang zu bestehen, selbst wenn die p durch gegenseitige Diffusion der Elektrolyte beeinflusst werden sollten. Daher haben wir entweder

138) $$\frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+}{p^{\cdot(2)}} = + A \frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}},$$

139) $$\frac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+}{p^{\cdot(1)}} = + A \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}};$$

140) $$\frac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_-}{p^{\cdot(2)}} = - A \frac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}},$$

141) $$\frac{(\Sigma p^{\cdot(1)})_-}{p^{\cdot(1)}} = - A \frac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}},$$

oder

142), 143)
$$\begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+}{p^{\cdot(2)}} = a_+, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+}{p^{\cdot(1)}} = a_+, \end{cases}$$

144), 145)
$$\begin{cases} \dfrac{(p^{\cdot(2)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(2)}} = b, \\ \dfrac{(p^{\cdot(1)})^{-\alpha}}{p^{\cdot(1)}} = b, \end{cases}$$

146), 147)
$$\begin{cases} \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_-}{p^{\cdot(2)}} = a_-, \\ \dfrac{(\Sigma p_x^{\cdot(1)})_-}{p^{\cdot(1)}} = a_-. \end{cases}$$

Die Gleichungen unter 138) bis 141) können nicht bestehen, denn da $(\Sigma p_x^{\cdot})_+ + (\Sigma p_x^{\cdot})_- = \Sigma p_x^{\cdot}$ ist, würden sie $\Sigma p_x^{\cdot} = 0$ ergeben, was unzulässig ist, weil ja alle p positive Zahlen bedeuten. Es bleiben also nur die Gleichungen unter 142) bis 147). Die unter 144), 145) besagen, dass $p^{\cdot(2)} = p^{\cdot(1)}$ sein soll. Findet dieses statt, so geben die Gleichungen unter 142), 143), 146), 147) ausserdem

148) $$(\Sigma p_x^{\cdot(2)})_+ = (\Sigma p_x^{\cdot(1)})_+, \quad (\Sigma p_x{}^{(2)})_- = (\Sigma p_x{}^{(1)})_-.$$

Da die gleichen Betrachtungen auch für die Anionen gelten, so sehen wir, dass, wenn die Kationen sowohl als die Anionen in beiden Lösungen die gleiche Concentration haben, allerdings die $L^{\cdot}$ von Null verschieden sein können, so dass die einzelnen p_x eine andere Function von x darstellen als eine lineare. Und zugleich ist erforderlich, dass in beiden Lösungen die Kationen mit positivem L den gleichen Gesammtdruck aufweisen, ebenso die mit negativem L, und dass gleiches für die Anionen gilt.

Schliessen wir jedoch diesen Sonderfall aus, mit dem wir uns noch zu beschäftigen haben werden, so muss $\mathit{A}^{\cdot} = 0$ und $\mathit{A}' = 0$ sein. Sonst können die Gleichungen 136), 137) nicht bestehen. Alsdann aber sind diese Gleichungen schon erfüllt, denn es ist dann $(\Sigma p_x^{\cdot})_+ = \Sigma p_x^{\cdot} = p^{\cdot}$, $(\Sigma p_x^{\cdot})_- = 0$, ebenso $(\Sigma p_x')_+ = \Sigma p_x' = p'$ und man hat nur $a_+^{\cdot} = 1$, $a_-^{\cdot} = 0$, $a_+' = 1$, $a_-' = 0$ zu setzen.

Wenn die Anionen andere Werthigkeit besitzen als die Kationen, werden die Differentialgleichungen 49) und 50) nach 69)

149) $$C_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial p_x^{\cdot}}{\partial x} + p_x^{\cdot} \frac{(\mathfrak{L}^{\cdot} - \mathfrak{L}')\,\delta}{2\,\varepsilon'[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\delta]},$$

150) $$C_x^{\cdot} = \gamma \frac{\partial p_x'}{\partial x} - p_x' \frac{(\mathfrak{L}^{\cdot} - \mathfrak{L}')\,\delta}{2\,\varepsilon^{\cdot}[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\delta]}.$$

Es bleiben also die Gleichungen 124), 125) in der Form bestehen, sie lauten

151) $$\frac{p_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = A_x^{\cdot} + \overline{L}_x^{\cdot} \frac{p^{\cdot - \frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}}}{p^{\cdot}},$$

152) $$\frac{p_x'}{p'} = A_x' + \overline{L}_x' \frac{p'^{+\frac{\alpha}{\varepsilon'}}}{p'}.$$

α hat den früheren Werth, die anderen Grössen sind [vergl. Gleichung 67) und 68)]

153) $$A_x^{\cdot} = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{2\varepsilon'} C_x^{\cdot} \delta}{\gamma (p^{(2)} - p^{(1)}) \left(1 + \frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)}, \quad A_x' = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{2\varepsilon^{\cdot}} C_x' \delta}{\gamma (p^{(2)} - p^{(1)}) \left(1 - \frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)},$$

154) $$\overline{L}_x^{\cdot} = \left(\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{2\varepsilon'} \delta\right)^{-\frac{\alpha}{\varepsilon'}} L_x^{\cdot}, \quad \overline{L}_x' = \left(\frac{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}{2\varepsilon^{\cdot}} \delta\right)^{+\frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}} L_x'.$$

Hiernach ändert sich weder in den Betrachtungen noch in den Ergebnissen irgend etwas.

Diese Untersuchungen auf Ionen von beliebiger Werthigkeit auszudehnen, ist mir nicht gelungen. Wenn man aber bedenkt, dass elektrisch jedes mehrwerthige Ion wie mehrere einwerthige Ionen wirkt, wird man kaum anstehen wollen, die Ergebnisse dieser Untersuchungen auch für beliebigwerthige Ionen als zutreffend anzusehen.

Abgesehen also von dem hervorgehobenen Ausnahmefall, dass die (elektrische) Gesammtconcentration der Kationen sowohl wie die der Anionen in den beiden Lösungen gleichen Werth hat, sind die hier dargelegten Entwickelungen zutreffend, und namentlich gilt dieses von den Formeln unter 116) für die elektromotorische Kraft. Im hervorgehobenen Ausnahmefall aber muss man auf die Planck'sche transcendente Gleichung zurückgehen. Dieses durfte zur richtigen Beurtheilung der so schönen Planck'schen Theorie nicht übergangen werden.

Nehmen wir nun weiter im Sinne des Herrn Planck, die etwas allgemeineren Gleichungen 151), 152) und zwar unter Ausschluss des Ausnahmefalles, so hätten wir

155) $$\frac{p_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = A_x^{\cdot}, \quad \frac{p_x^{\cdot}}{p'} = A_x'.$$

Also

156) $$\frac{\Sigma p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p^{\cdot}} = \Sigma A_x^{\cdot} v_x^{\cdot}, \quad \frac{\Sigma p_x' v_x'}{p'} = \Sigma A_x' v_x',$$

oder

$$157) \qquad \Sigma p_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot} = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}{2\varepsilon'\varepsilon^{\cdot}} p^{\cdot}\delta}{\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)})\left(1+\frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)} \Sigma C_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot} \varepsilon^{\cdot},$$

$$158) \qquad \Sigma p_\varkappa' v_\varkappa' = \frac{\frac{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}{2\varepsilon'\varepsilon^{\cdot}} p'\delta}{\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)})\left(1-\frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)} \Sigma C_\varkappa' v_\varkappa' \varepsilon'.$$

Unter Anwendung der Planck'schen Gleichung 76) wird hieraus

$$159) \qquad p'\left(1+\frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)\Sigma p_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot} = p^{\cdot}\left(1-\frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)\Sigma p_\varkappa' v_\varkappa',$$

oder, weil

$$160) \qquad \frac{p^{\cdot}}{p'} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}}$$

ist,

$$\varepsilon^{\cdot}\left(1+\frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)\Sigma p_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot} = \varepsilon'\left(1-\frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)\Sigma p_\varkappa' v_\varkappa',$$

woraus folgt

$$161) \qquad \alpha = \varepsilon^{\cdot}\varepsilon' \frac{\varepsilon'\Sigma p_\varkappa' v_\varkappa' - \varepsilon^{\cdot}\Sigma p_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot}}{\varepsilon'^2\Sigma p_\varkappa' v_\varkappa' + \varepsilon^{\cdot 2}\Sigma p_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot}}.$$

Zu Folge Gleichung 127) und 70) ergiebt sich dann mit $\gamma = \overline{R}\vartheta$

$$162) \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\varepsilon'\Sigma p_\varkappa' v_\varkappa' - \varepsilon^{\cdot}\Sigma p_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot}}{\varepsilon'^2\Sigma p_\varkappa' v_\varkappa' + \varepsilon^{\cdot 2}\Sigma p_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot}} log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Die p stehen hier als Functionen des x. Aber die Ableitung ändert sich in keiner Weise, wenn man die Gleichungen 157) und 158) für die Grenzen nimmt, also die p ersetzt durch $p^{(2)}$ oder $p^{(1)}$, da die Gleichung 160) unter allen Umständen gewahrt sein muss.

Die Formel geht also über in diejenige, welche sich auch aus unserer allgemeinen Formel 116_2) ergeben muss. Aus den Gleichungen 157) und 158) folgt dann, dass auch in der Formel 80) für $\varepsilon^{\cdot} U^{\cdot}$ und der entsprechenden für $\varepsilon' U'$ das $L^{\cdot}$ bezw. L' gleich Null sein muss, nur nicht in dem schon bezeichneten Sonderfalle.

Wir kehren abermals zu den Differentialgleichungen 49), 50) zurück. Mit Rücksicht auf Gleichung 5) ist für einwerthige Ionen die Grösse

$$163) \qquad -C_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot} = -v_\varkappa^{\cdot}\left(\gamma\frac{\partial p_\varkappa^{\cdot}}{\partial x} + e p_\varkappa^{\cdot}\frac{\partial V}{\partial x}\right)$$

proportional der Zahl Kationen der Art $\varkappa$, welche in Richtung der x-Axe in der Zeiteinheit durch eine Querschnittseinheit geht. Setzen wir $-C_\varkappa^{\cdot} v_\varkappa^{\cdot}$, eben diese Zahl, gleich $-N_\varkappa^{\cdot}$, so haben wir nach 118) und 60) in allen Fällen, mit Ausnahme des oft erwähnten Sonderfalles, bis auf einen Factor:

164) $$N_x^{\cdot} = p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} \frac{2\gamma(p^{(2)} - p^{(1)}) + (C^{\cdot} - C')\delta}{2[(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]},$$

also

165) $$\frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p_i^{\cdot} v_i^{\cdot}}, \qquad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x' v_x'}{p_i' v_i'}.$$

Die in der Zeiteinheit übergehende Zahl Ionen wäre also für alle Ionen in gleicher Weise proportional dem osmotischen Drucke und der Beweglichkeit. Und das ist physikalisch leicht zu verstehen.

Wir wenden uns dem Sonderfalle zu. Es sind dann die L_x nicht mehr Null und man bekommt also, wenn α durch die Gleichung 127) bestimmt ist

166_1) $$\frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot} \gamma(p^{(2)} - p^{(1)})(1+\alpha)}{(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta} - N_x^{\cdot} = v_x^{\cdot}\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})(1+\alpha) L_x [(p^{(2)} - p^{(1)})x + p^{(1)}\delta]^{-(1+\alpha)}.$$

Hieraus folgt nach 71)

$$N_x^{\cdot}\xi\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - N_x^{\cdot} = \gamma(p^{(2)} - p^{(1)})\left(1 + \frac{log\,\xi}{log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}}\right)(\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)})\frac{v_x^{\cdot}}{p^{(1)}\delta},$$

also

166_2) $$N_x^{\cdot} = \frac{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})\left(log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + log\,\xi\right)}{\delta(\xi p^{(2)} - p^{(1)})\ log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}}(\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}) v_x,$$

und

167) $$\frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{v_x^{\cdot}}{v_i^{\cdot}}\frac{\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}}{\xi p_i^{\cdot(2)} - p_i^{\cdot(1)}}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{v_x'}{v_i'}\frac{p_x'^{(2)} - \xi p_x'^{(1)}}{p_i'^{(2)} - \xi p_i'^{(1)}}.$$

Diese Gleichungen hat Herr Behn[1]) abgeleitet. Es hängen im angegebenen Sonderfalle die übergehenden Ionenzahlen in gleicher Weise von der Grösse $\xi p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}$ bezw. $p_x'^{(2)} - \xi p_x'^{(1)}$ ab. Wenn auch in diesem Falle das Verhältniss der Uebergangsconcentrationen für alle Ionen das gleiche ist, ergeben sich die früheren Formeln unter 165).

Wenn die Ionen verschiedene Werthigkeit haben und die hier vertretene Ansicht zutrifft, bekommt man, da bis auf einen Factor

168) $$C_x^{\cdot} = \frac{N_x^{\cdot}}{v_x^{\cdot}}, \qquad C_x' = \frac{N_x'}{v_x'}$$

ist, zu Folge der Gleichungen 113), 114)

169) $$N_x^{\cdot} = p_x^{\cdot(1)} v_x^{\cdot}(\mathfrak{p} - 1)(\gamma + \varepsilon_x^{\cdot} F)\frac{1}{\delta},$$

170) $$N_x' = p_x'^{(1)} v_x'(\mathfrak{p} - 1)(\gamma + \varepsilon_x' F)\frac{1}{\delta},$$

[1]) Wiedem. Ann. 62, 54 (1897).

woselbst F den unter den Gleichungen 115) angegebenen Werth hat. Es folgt dann

171) $$\frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p_i^{\cdot} v_i^{\cdot}} \frac{\gamma + \varepsilon_x^{\cdot} F}{\gamma + \varepsilon_i^{\cdot} F}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x' v_x'}{p_i' v_i'} \frac{\gamma - \varepsilon_x^{\cdot} F}{\gamma - \varepsilon_i' F}.$$

Für $\varepsilon_x^{\cdot} = \varepsilon_i^{\cdot}$, $\varepsilon_x' = \varepsilon_i'$ kommen wir auf die Gleichungen 165) zurück, für diese macht es also nichts aus, ob die Anionen mit den Kationen gleiche Werthigkeit haben oder nicht, was auch zu erwarten stand.

Findet der Ausnahmefall statt und haben alle Kationen gleiche Valenz und ebenso alle Anionen, so gelten die Gleichungen 151) bis 154). Also wäre

172) $$\frac{p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}}{p\,\delta}\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\left(1 + \frac{\alpha}{\varepsilon'}\right)\frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'} - N_x^{\cdot} = D^{\cdot}\,\frac{p}{p}^{-\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot}-\varepsilon'}\alpha},$$

173) $$\frac{p' v_x'}{p\,\delta}\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\left(1 - \frac{\alpha}{\varepsilon^{\cdot}}\right)\frac{\varepsilon^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'} - N_x' = D'\,\frac{p}{p}^{+\frac{\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}-\varepsilon'}\alpha}.$$

$D^{\cdot}$, D' sind Constanten. Hiernach bekäme man

174) $$N_x^{\cdot} = \frac{2}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\,\frac{\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)})\left(\varepsilon' \log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + \log\xi\right)}{(\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p^{(2)} - p^{(1)})\,\delta}\,(\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p_x^{\cdot} - p_x^{\cdot(1)})\,v_x^{\cdot},$$

175) $$N_x' = \frac{2}{\varepsilon^{\cdot} + \varepsilon'}\,\frac{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})\left(\varepsilon^{\cdot} \log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - \log\xi\right)}{(p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p^{(1)})\,\delta}\,(p_x'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p_x'^{(1)})\,v_x'.$$

Für die Verhältnisszahlen findet sich hieraus

176) $$\frac{N_x^{\cdot}}{N_i^{\cdot}} = \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}}{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p_i^{\cdot(2)} - p_i^{\cdot(1)}}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p_x'^{(1)}}{p_i'^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p_i'^{(1)}}.$$

Bei gleicher Werthigkeit der Kationen und Anionen wäre

177) $$\frac{N_x^{\cdot}}{N_i'} = \frac{\xi^{\varepsilon} p_x^{\cdot(2)} - p_x^{\cdot(1)}}{\xi^{\varepsilon} p_i^{\cdot(2)} - p_i^{\cdot(1)}}, \quad \frac{N_x'}{N_i'} = \frac{p_x'^{(2)} - \xi^{\varepsilon} p_x'^{(1)}}{p_i'^{(2)} - \xi^{\varepsilon} p_i'^{(1)}}.$$

Gehen wir zu einigen Anwendungen über:

1. Die beiden Lösungen sollen das gleiche binäre Elektrolyt in verschiedener Concentration enthalten. Herrn Planck's Entwickelungen führen zu folgender Berechnung nach Formel 87_1). Es ist

178) $U^{\cdot(2)} = v^{\cdot(2)} p^{\cdot(2)}$, $U^{\cdot(1)} = v^{\cdot(1)} p^{\cdot(1)}$; $U'^{(2)} = v'^{(2)} p'^{(2)}$, $U'^{(1)} = v'^{(1)} p'^{(1)}$.

Die Gleichung 87_1) giebt hiernach wegen $\varepsilon^{\cdot} p^{\cdot} = \varepsilon' p'$

179) $$\frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} v^{\cdot(2)} p^{(2)} - v^{\cdot(1)} p^{(1)}}{v'^{(2)} p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} v'^{(1)} p^{(1)}} = \frac{\xi^{\varepsilon^{\cdot}} p^{(2)} - p^{(1)}}{p^{(2)} - \xi^{\varepsilon'} p^{(1)}}\,\frac{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - \log\xi^{\varepsilon'}}{\log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + \log\xi^{\varepsilon^{\cdot}}}.$$

Nimmt man die Beweglichkeiten, wie es in der Planck'schen Theorie überall geschieht, als unabhängig von der Concentration an, so wäre

$$v^{\cdot(2)} = v^{\cdot(1)} = v^{\cdot},\ v'^{(2)} = v'^{(1)} = v',$$

also

$$180) \qquad \frac{v^{\cdot}}{v'} = \frac{log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} - \varepsilon' log\,\xi}{log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} + \varepsilon^{\cdot} log\,\xi},$$

woraus

$$181) \qquad log\,\xi = \frac{v' - v^{\cdot}}{\varepsilon' v' + \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot}} log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}},$$

und nach 72) mit $\gamma = \overline{R}\vartheta$

$$182) \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\frac{v' - v^{\cdot}}{\varepsilon' v' + \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot}} log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}$$

folgt.

Für $\varepsilon^{\cdot} = \varepsilon' = \varepsilon$ wird hieraus

$$182') \qquad V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\frac{v' - v^{\cdot}}{v' + v^{\cdot}} log\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}},$$

die bekannte Nernst'sche Formel.

Die hier abgeleitete allgemeine Gleichung unter 116_2) ergiebt die gleichen Formeln, denn es ist

$$\Sigma\,\varepsilon'_x v'_x p'_x = v'\,\Sigma\,\varepsilon' p' = v' P;\ \Sigma\,\varepsilon^{\cdot} v^{\cdot}_x p^{\cdot}_x = v^{\cdot}\Sigma\,\varepsilon^{\cdot} p^{\cdot} = v^{\cdot} P,$$
$$\Sigma\,\varepsilon'^{2}_x v'_x p'_x = \varepsilon' v'\,\Sigma\,\varepsilon' p' = \varepsilon' v' P;\ \Sigma\,\varepsilon^{\cdot 2} v^{\cdot}_x p^{\cdot}_x = \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot}\Sigma\,\varepsilon^{\cdot} p^{\cdot} = \varepsilon^{\cdot} v^{\cdot} P.$$

2. Als zweiten Fall werden wir verschiedene Elektrolyte, aber mit je gleichwerthigen Kationen und gleichwerthigen Anionen betrachten. Dabei werden wir annehmen, dass den Kationen allen gleiche Beweglichkeit zukommt und ebenso den Anionen. Kationen mit fast genau gleicher Beweglichkeit sind beispielsweise Zn und Mg, Cu und Cd, Sr und Ca, K und NH_4. Anionen mit fast gleicher Beweglichkeit sind gleichfalls bekannt. Allein, wenn die Kationen verschieden angenommen sind, genügt es, die Anionen als überhaupt gleich anzusetzen. Es soll sich also um Elektrolytpaare handeln, wie $ZnSO_4$, $MgSO_4$, oder $CuCl_2$, $CdCl_2$ u. s. f.

Wir führen die Entwickelungen erst nach Herrn Planck durch. Dabei gehen wir zunächst von der Ausgangsdifferentialgleichung 80) und der ihr entsprechenden für die Anionen aus. Es ist also

$$183) \qquad \varepsilon^{\cdot} U^{\cdot} = \frac{2\,\mathfrak{C}\,[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\delta]}{2\,\gamma\,(p^{(2)} - p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')\,\delta}$$
$$+ L^{\cdot}\,[(p^{(2)} - p^{(1)})\,x + p^{(1)}\delta]^{-\frac{1}{2\varepsilon'}\frac{(\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}')}{\gamma(p^{(2)} - p^{(1)})}\delta},$$

184) $$\varepsilon' U' = \frac{2\,\mathfrak{C}\,[(p^{(2)}-p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta]}{2\,\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)}) - \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}\,(\mathfrak{C}^{\cdot}-\mathfrak{C}')\,\delta}$$

$$+ L'[(p^{(2)}-p^{(1)})\,x + p^{(1)}\,\delta] + \frac{1}{2\varepsilon^{\cdot}}\frac{\mathfrak{C}^{\cdot}-\mathfrak{C}'}{\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)})}\,\delta.$$

Da für diesen Fall

185) $$\varepsilon^{\cdot} U^{\cdot} = v^{\cdot}\,\Sigma\,\varepsilon_x^{\cdot} p_x^{\cdot} = v^{\cdot} P, \quad \varepsilon' U' = v'\,\Sigma\,\varepsilon' p_x' = v' P$$

und für P die Gleichung 68) gilt, müssen wir nothwendig haben

186) $$L^{\cdot} = 0, \quad L' = 0,$$

und ausserdem

187) $$\frac{\varepsilon^{\cdot}\,\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}\,v^{\cdot} = \frac{\mathfrak{C}\,\delta}{2\,\gamma\,(p^{(2)}+p^{(1)}) + \frac{1}{\varepsilon'}\,(\mathfrak{C}^{\cdot}-\mathfrak{C}')\,\delta},$$

188) $$\frac{\varepsilon^{\cdot}\,\varepsilon'}{\varepsilon^{\cdot}+\varepsilon'}\,v' = \frac{\mathfrak{C}\,\delta}{2\,\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)}) - \frac{1}{\varepsilon^{\cdot}}\,(\mathfrak{C}^{\cdot}-\mathfrak{C}')\,\delta}.$$

Zu Folge Gleichung 77) ist weiter im vorliegenden Falle

189) $$v^{\cdot}\,\mathfrak{C}^{\cdot} = v'\,\mathfrak{C}' = \mathfrak{C},$$

also

190) $$\mathfrak{C}^{\cdot} - \mathfrak{C}' = \mathfrak{C}\,\frac{v'-v^{\cdot}}{v^{\cdot}\,v'}.$$

Hiernach erhalten wir aus 187) wie aus 188) für $\mathfrak{C}\,\delta$ den Werth

191) $$\mathfrak{C}\,\delta = 2\,\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)})\,\frac{\varepsilon^{\cdot}\,\varepsilon'\,v^{\cdot}\,v'}{\varepsilon^{\cdot}\,v^{\cdot}+\varepsilon'\,v'}$$

und nach 190)

192) $$(\mathfrak{C}^{\cdot}-\mathfrak{C}')\,\delta = 2\,\gamma\,(p^{(2)}-p^{(1)})\,\frac{v'-v^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot}\,v^{\cdot}+\varepsilon'\,v'}\,\varepsilon^{\cdot}\,\varepsilon'.$$

Damit wird nach 70)

193) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\gamma}{e}\,\frac{v'-v^{\cdot}}{\varepsilon^{\cdot}\,v^{\cdot}+\varepsilon'\,v'}\,log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Zu derselben Schlussgleichung führt auch die hier abgeleitete allgemeinere Formel 116_2). In der That, wir haben für unseren Fall

$$\Sigma\,(\varepsilon_x' p_x' v_x' - \varepsilon_x^{\cdot} p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}) = v'\,\Sigma\,\varepsilon' p_x' - v^{\cdot}\,\Sigma\,\varepsilon^{\cdot} p_x^{\cdot} = (v'-v^{\cdot})\,P,$$

$$\Sigma\,(\varepsilon_x'^2 p_x' v_x' + \varepsilon_x^{\cdot 2} p_x^{\cdot} v_x^{\cdot}) = \varepsilon'\,v'\,\Sigma\,\varepsilon' p_x' + \varepsilon^{\cdot}\,v^{\cdot}\,\Sigma\,\varepsilon^{\cdot} p_x^{\cdot} = (\varepsilon'\,v' + \varepsilon^{\cdot}\,v^{\cdot})\,P.$$

Wir hätten bei der Ableitung der Formel 193) nach der Planck'schen Theorie auch von der Gleichung 85) ausgehen können, die unmittelbar die Planck'sche Hauptbeziehung ergiebt und wären zu dem gleichen Ergebniss gelangt. Allein es lag mir daran, zu zeigen, dass auch die Planck'sche Theorie hinsichtlich der Abhängigkeit der osmotischen Drucke von x zu linearen Beziehungen führt, indem die

Integrationsconstanten $L^{\cdot}$ und L' sich hier nothwendig gleich Null ergeben.

Da die Formel 193) identisch ist mit der unter 182), so folgt, dass zwei verschiedene Elektrolyte mit gleicher Beweglichkeit der entsprechenden Ionen ein gleiches Diffusionspotential haben, wie zwei gleiche Elektrolyte bei gleichem Concentrationsverhältniss der Kationen oder Anionen. Ungefähr trifft das auch auf das Daniell'sche Element zu, da v_{Zn} nicht viel von v_{Cu} verschieden ist (vergl. S. 915).

3. Zwei binäre Elektrolyte verschiedener Art mögen gleichwerthige Kationen und Anionen haben. Die Gesammtconcentration aller Kationen und Anionen in beiden Lösungen sei die gleiche. Die Planck'sche Entwickelung ergiebt, wenn wir von der Schlussgleichung unter 88_1) ausgehen

$$194) \qquad \frac{\xi^s U^{\cdot(2)} - U^{\cdot(1)}}{U'^{(2)} - \xi^s U'^{(1)}} = 1, \quad \text{also } \xi^s = \frac{U'^{(2)} + U^{\cdot(1)}}{U^{\cdot(2)} + U'^{(1)}}.$$

Nun ist

$$195) \quad \begin{cases} U^{\cdot(2)} = v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(2)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(2)}, & U^{\cdot(1)} = v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(1)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(1)} \\ U'^{(2)} = v_1' p_1'^{(2)} + v_2' p_2'^{(2)}, & U'^{(1)} = v_1' p_1'^{(1)} + v_2' p_2'^{(2)} \end{cases};$$

also wäre

$$196) \qquad \xi^s = \frac{v_1' p_1'^{(2)} + v_2' p_2'^{(2)} + v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(1)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(1)}}{v_1^{\cdot} p_1^{\cdot(2)} + v_2^{\cdot} p_2^{\cdot(2)} + v_1' p_1'^{(1)} + v_2' p_2'^{(1)}}.$$

Es soll nun sein

$$197) \qquad p_1^{\cdot(1)} + p_2^{\cdot(1)} + p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} = p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)} + p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)}.$$

Ferner muss sein

$$198) \quad \begin{cases} p_1^{\cdot(1)} + p_2^{\cdot(1)} = p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} \\ p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)} = p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)} \end{cases}$$

Demnach ergiebt die obige Bedingung auch

$$199) \quad \begin{cases} p_1^{\cdot(1)} + p_2^{\cdot(1)} = p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)} \\ p_1'^{(1)} + p_2'^{(1)} = p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)} \end{cases}$$

Es ist also die Gesammtconcentration aller Kationen und ebenso die aller Anionen in beiden Lösungen die gleiche. Damit sind wir zu dem Sonderfall gelangt, in dem unsere Formel 116) nicht zulässig ist (S. 1045) und die Planck'sche Berechnungsweise allein Platz greifen kann.

Mit Hilfe der Gleichungen unter 198) und 199) erhält man

$$200) \quad \xi^s = \frac{(v_1^{\cdot} + v_2') (p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)}) + (v_1' - v_2') p_1'^{(2)} + (v_2^{\cdot} - v_1^{\cdot}) p_2^{\cdot(1)}}{(v_2^{\cdot} + v_1') (p_1^{\cdot(2)} + p_2^{\cdot(2)}) + (v_1^{\cdot} - v_2') p_1^{\cdot(2)} + (v_2' - v_1') p_2'^{(1)}}.$$

Haben die Kationen gleiche Beweglichkeit und ebenso die Anionen, so ist $\xi = 1$; es besteht dann keine elektromotorische Kraft. Das entspricht dem unter 2. behandelten Fall mit $\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}} = 1$. Sonst käme

201) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{(v_1' + v_2')(p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)}) + (v_1' - v_2')p_1'^{(2)} + (v_2' - v_1')p_2'^{(1)}}{(v_2' + v_1')(p_1'^{(2)} + p_2'^{(2)}) + (v_1' - v_2')p_1'^{(2)} + (v_2' - v_1')p_2'^{(2)}}.$$

Herr Planck selbst giebt für diesen Fall die Beziehung

202) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{v_1' + v_2'}{v_1' + v_2'}.$$

Das erfordert die Bedingungen

203) $$\begin{cases} p_1'^{(2)} = 0, & p_2'^{(1)} = 0, \\ p_1'^{(2)} = 0, & p_2'^{(1)} = 0; \end{cases}$$

d. h. die Ionen sollen nicht aus einem Elektrolyt in das andere gewandert sein; in jeder Lösung sollen sich nur die Ionen des Elektrolyts dieser Lösung befinden, nicht die des Elektrolyts der anderen Lösung. Wenn man bedenkt, dass die ganze Planck'sche Theorie doch auf der Voraussetzung einer Diffusion zwischen den Lösungen beruht, wird man wenig geneigt sein, eine derartige Annahme zuzugestehen (s. auch S. 1058). In den hier dargelegten Formeln darf sie auch nicht benutzt werden.

4. Wir betrachten noch den allgemeineren Fall zu den Beispielen unter 2. und 3. Die Gesammtconcentration soll also für die beiden Lösungen verschieden sein und die Beweglichkeiten sollen verschiedene Werthe haben. Die Lösungen seien aber binär und die Kationen gleichwerthig, ebenso die Anionen. Die Planck'sche Theorie giebt keine explicite Formel, man muss sich vielmehr der transcendenten Gleichung 87_1) bedienen.

Aus unserer Formel unter 116_2) folgt

204) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{\varepsilon'(p_1'v_1' + p_2't_2') - \varepsilon^*(p_1^*v_1^* + p_2^*v_2^*)}{\varepsilon'^2(p_1'v_1' + p_2'v_2') + \varepsilon^{*2}(p_1^*v_1^* + p_2^*v_2^*)} log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Die p^*, p' können in der Lösung (2) oder in der Lösung (1) genommen werden. Haben beide Lösungen das gleiche Anion, so wird, da $\varepsilon'(p_1' + p_2') = \varepsilon^*(p_1^* + p_2^*)$ ist, indem man setzt $v_1' = v_2' = v'$:

205) $$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \frac{p_1^*(v' - v_1^*) + p_2^*(v' - v_2^*)}{p_1^*(\varepsilon' v' + \varepsilon^* v_1^*) + p_2^*(\varepsilon' v' + \varepsilon^* v_2^*)} log \frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

Für $v_1^* = v_2^*$ kommen wir auf die Gleichung unter 193) des Beispiels 2. zurück.

Die Formel des Beispiels 1. käme heraus, wenn $p_2^* = 0$ wäre, was nach dem hier vertretenen Standpunkte nur bedeuten kann, dass die Lösungen das gleiche Elektrolyt enthalten. Obwohl also in beiden Sonderfällen dieselbe Formel sich ergiebt, ist die Begründung doch eine verschiedene.

Nochmals hebe ich hervor, dass die p^* in der einen oder der anderen Lösung zu nehmen sind, also bedeuten: $p_1^{*(1)}$, $p_2^{*(1)}$ oder $p_1^{*(2)}$, $p_2^{*(2)}$, nicht etwa $p_1^{*(1)}$, $p_2^{*(2)}$.

Wir gehen nun über zu dem Verhältniss der Planck'schen Theorie zur Erfahrung. Wir nehmen zunächst die eigenartigste Gleichung dieser Theorie, die unter 202) für gleichconcentrirte Lösungen verschiedener Elektrolyte. Herr Planck selbst theilt folgende Zusammenstellung von Beobachtungen des Herrn Nernst bei 18° C. mit Berechnungen nach seiner Formel mit:

Elektrolytpaare	$P^{(2)} - P^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$HCl \mid KCl \rightarrow$	0,0285	0,0282
$HCl \mid NaCl \rightarrow$	0,035	0,0334
$HCl \mid LiCl \rightarrow$	0,040	0,0358
$KCl \mid NaCl \rightarrow$	0,0040	0,0052
$KCl \mid LiCl \rightarrow$	0,0069	0,0077
$NaCl \mid LiCl \rightarrow$	0,0027	0,0024

Für zwei andere Combinationen von Chloriden fand Herr Negbauer[1]):

Elektrolytpaare	$P^{(2)} - P^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$HCl \mid NH_4Cl \rightarrow$	0,0290	0,0295
$BaCl_2 \mid ZnCl_2 \rightarrow$	0,0014	0,0014

Die Pfeile deuten die Richtung der elektromotorischen Kräfte an. Der Letztere hat auch Zusammenstellungen von Sulfaten untersucht. Die Lösungen waren $^1/_{10}$-normalig, die Temperatur betrug 18° C. Die Messungen wurden gegen eine Elektrode Hg_2, Hg_2SO_4 ausgeführt.

Elektrolytpaare	$P^{(2)} - P^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$ZnSO_4 \mid CuSO_4 \rightarrow$	stromlos	—
$H_2SO_4 \mid Na_2SO_4 \rightarrow$	0,0155	0,0152
$H_2SO_4 \mid ZnSO_4 \rightarrow$	0,0152	0,0165
$H_2SO_4 \mid CuSO_4 \rightarrow$	0,0145	0,0162
$H_2SO_4 \mid MgSO_4 \rightarrow$	0,0180	0,0156

[1]) Wiedem. Ann. 44, 737 (1891).

Die Beweglichkeiten waren den Kohlrausch'schen Angaben entnommen.

Herr Negbauer stellte dann drei und vier $^1/_{10}$-normalige Elektrolyte zusammen, und wendete die Formel 202) zweimal und dreimal an, so fand er:

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
$\overleftarrow{HCl \mid HNO_3 \mid LiCl}$ . . .	0,0370	0,0371
$\overleftarrow{HCl \mid KNO_3 \mid NaCl}$ . . .	0,0350	0,0355
$\overrightarrow{NaCl \mid KNO_3 \mid LiCl}$ . . .	0,0026	0,0028
$\overleftarrow{HCl \mid KClO_3 \mid KCl}$ . . .	0,0360	0,0368
$\overleftarrow{HCl \mid HNO_3 \mid KClO_3 \mid NaCl}$	0,0375	0,0370
$\overleftarrow{KCl \mid HCl \mid KNO_3 \mid NaCl}$.	0,0070	0,0073
$\overrightarrow{H_2SO_4 \mid ZnCl_2 \mid Na_2SO_4}$.	0,0130	0,0151

Weitere Beobachtungen des Genannten erstreckten sich auf einfache Concentrationscombinationen mit Anschluss eines, einem der Elektrolyte gleichconcentrirten, Elektrolyts. Die Berechnung geschieht also nach der Nernst'schen Formel 182′) und der Formel 202):

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
0,1 HCl | 0,01 HCl | 0,01 NaCl . .	0,0286	0,1280
0,1 HCl | 0,1 NaCl | 0,01 NaCl . .	0,0732	0,0727
0,1 HCl | 0,01 HCl | 0,01 LiCl . .	0,1308	0,1309
0,1 HCl | 0,1 LiCl | 0,01 LiCl . .	0,0698	0,0702

Auch die transcendente Formel hat Herr Negbauer geprüft. Er stellte Anionelemente von der S. 895 angegebenen Art zusammen, berechnete die Elektrodenpotentiale nach der Helmholtz-Nernst'schen Gleichung 2b), S. 913, und das Ueberführungspotential nach der Planck-schen transcendenten Gleichung. Die Summe dieser Potentiale gab das ganze Potential. Bei Benutzung der transcendenten Formel schlug er ein Näherungsverfahren ein, wegen dessen auf die Abhandlung verwiesen wird. Die Concentration der Ionen ermittelte er durch Multiplication der Concentration der Lösungen mit dem Dissociationsverhältnis nach der Arrhenius'schen Formel. Die Summe der Elektrodenpotentiale

nennen wir P. Es genügt, zwei Beispiele anzuführen, für eine Säure und ein Salz und für zwei Salze.

HCl	LiCl	$V^{(2)} - V^{(1)}$	P	$V^{(2)} - V^{(1)} + P$ Volt	
c_{HCl}	c_{LiCl}	Volt	Volt	ber.	beob.
0,001	0,1	+ 0,0452	— 0,1160	— 0,0708	— 0,0725
0,01	0,1	+ 0,0307	— 0,0564	— 0,0257	— 0,0222
0,1	0,1	—	—	+ 0,0358	+ 0,0352
0,1	0,05	+ 0,0411	+ 0,0196	+ 0,0607	+ 0,0581
0,1	0,02	+ 0,0501	+ 0,0410	+ 0,0911	+ 0,0905
0,1	0,01	+ 0,0580	+ 0,0582	+ 0,1162	+ 0,1181
0,1	0,002	+ 0,0981	+ 0,0975	+ 0,1956	+ 0,1900
0,1	0,001	+ 0,1140	+ 0,1142	+ 0,2282	+ 0,2209
0,1	0,0001	+ 0,1710	+ 0,1700	+ 0,3410	+ 0,3208
1,0	0,0001	+ 0,2300	+ 0,2260	+ 0,4560	+ 0,4120

KCl	SiCl	$V^{(2)} - V^{(1)}$	P	$V^{(2)} - V^{(1)} + P$ Volt	
c_{KCl}	c_{SiCl}	Volt	Volt	ber.	beob.
0,001	0,1	+ 0,0451	— 0,1150	— 0,0699	— 0,0722
0,01	0,1	+ 0,0224	— 0,0570	— 0,0346	— 0,0350
0,1	0,1	+ 0,0072	—	+ 0,0072	+ 0,0075
0,1	0,01	+ 0,0006	+ 0,0577	+ 0,0583	+ 0,0574
0,1	0,002	— 0,0014	+ 0,0970	+ 0,0956	+ 0,0920
0,1	0,001	— 0,0019	+ 0,1140	+ 0,1121	+ 0,1102
0,1	0,0001	— 0,0032	+ 0,1710	+ 0,1678	+ 0,1520

Um von den Elektrodenpotentialen unabhängig zu werden, combinirte der Genannte auch Systeme mit gleichen Endgliedern. Die Berechnung der elektromotorischen Kräfte an den Berührungsflächen zweier Lösungen geschah wieder mit der Planck'schen transcendenten Formel.

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
0,1 KCl | 0,1 NaCl | 0,001 LiCl | 0,1 KCl	0,0010	0,0018
0,1 KCl | 0,1 HCl | 0,01 LiCl | 0,1 KCl	0,0311	0,0286
0,1 LiCl | 0,1 HNO_3 | 0,001 LiCl | 0,1 LiCl	0,0984	0,1192

Elektrolyte	$V^{(2)} - V^{(1)}$ (Volt)	
	beob.	ber.
0,01 NaCl | 0,01 HCl | 0,1 KNO_3 | 0,01 NaCl	0,0200 ←	0,0204 ←
0,01 NaCl | 0,1 $KClO_3$ | 0,1 KNO_3 | 0,01 NaCl	0,0059 ←	0,0063 ←
0,001 LiCl | 0,001 KNO_3 | 0,1 HNO_3 | 0,001 LiCl . . .	0,0059 ←	0,0090 ←
0,001 KCl | 0,1 HCl | 0,001 LiCl | 0,001 KCl	0,0029 →	0,0037 →
0,01 HCl | 0,1 $KClO_3$ | 0,1 KNO_3 | 0,01 HCl	0,0002 ←	0,0013 ←

Auch die Herren Nernst und Pauli[1]) haben die Planck'schen Formeln durchaus bestätigt gefunden. Die Beobachtungen sind bei 18° ausgeführt:

	Summen	
	ber.	beob.
$V^{(2)}-V^{(1)}=$ 0,1 KCl | 0,1 HCl | 0,01 HCl | 0,01 KCl | 0,1 KCl $-0{,}0282 + 0{,}0387 + 0{,}0282 + 0{,}0011$ . .	+ 0,0398	+ 0,0362
$V^{(2)}-V^{(1)}=$ 0,1 KCl | 0,1 HCl | 0,01 KCl | 0,1 KCl $-0{,}0282 + 0{,}0551 + 0{,}0011$	+ 0,0280	+ 0,0281
$V^{(2)}-V^{(1)}=$ 0,1 KCl | 0,1 HCl | 0,01 KCl | 0,1 KCl $-0{,}0282 + 0{,}0387 + 0{,}0109$	+ 0,0214	+ 0,0200
$V^{(2)}-V^{(1)}=$ 0,1 KCl | 0,01 HCl | 0,01 KCl | 0,1 KCl $-0{,}0109 + 0{,}0282 + 0{,}0011$	+ 0,0184	+ 0,0167

Alle diese Zusammenstellungen sprechen also für die Theorie von Planck. Weitere Untersuchungen anzuführen darf ich unterlassen[2]).

Was die hier abgeleitete Hauptgleichung 116_1) anbetrifft, so ist sie schon bestätigt, soweit die Nernst'schen Formeln in Frage kommen, die sich ja, wie nachgewiesen, auch aus ihr ergeben. Ferner sollte der Fall, in dem die Planck'sche Gleichung 88_1) Platz greift, ausgeschlossen sein. Alle anderen Fälle der obigen Zusammenstellungen entsprechen der Specialformel 205), da die Elektrolyte immer gleiches Anion aufweisen. In den meisten Fällen ist auch $\varepsilon^{\cdot} = \varepsilon' = 1$ oder $= 2$, so dass diese Formel würde [vergl. 116_5), S. 1042]

$$V^{(2)} - V^{(1)} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2\varepsilon e}\left(\frac{p_1^{\cdot(1)}(v'-v_1^{\cdot}) + p_2^{\cdot(1)}(v'-v_2^{\cdot})}{p_1^{\cdot(1)}(v'+v_1^{\cdot}) + p_1^{\cdot(1)}(v'+v_2^{\cdot})} + \frac{p_1^{\cdot(2)}(v'-v_1^{\cdot}) + p^{\cdot(2)}(v'-v_1^{\cdot})}{p_1^{\cdot(2)}(v'+v_1^{\cdot}) + p_2^{\cdot(2)}(v'+v_2^{\cdot})}\right) log\,\frac{p^{(2)}}{p^{(1)}}.$$

[1]) Wiedem. Ann. 45, 353 (1892). — [2]) Es sei noch auf folgende Arbeiten hingewiesen: O. F. Tower, Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 198 (1896); L. Sauer, Ibid. 47, 146 (1904); Niels Bjerrum, Ibid. 53, 428 (1905).

Keiner der hier vertretenen osmotischen Drucke (oder Concentrationen) ist auch nur in einem Falle bekannt, da auf die Vertheilung jeder Ionenart auf beide Lösungen niemals Rücksicht genommen ist. Es müsste, wenn man sie ermitteln wollte, die Diffusion der Ionen überhaupt bei Uebergang von Lösung zu Lösung untersucht werden.

Eine relative Untersuchung über die Diffusion von Ionen hat Herr Behn[1]) angestellt, und zwar für den Fall gleicher Concentration der beiden Lösungen. Die Elektrolyte waren HCl und LiCl, sowie HNO_3 und $AgNO_3$. Auf diesen Fall bezieht sich, wie wir wissen, die hier befolgte Rechenweise nicht. Es kommt für die Kationen die Formel 167) in Betracht.

Beziehen wir (1) auf die Lösung HCl bezw. HNO_3, (2) auf die LiCl bezw. $AgNO_3$, $\varkappa$ auf H, i auf Li bezw. Ag, so nimmt Herr Behn von vornherein $p_H^{(2)} = 0$, $p_{Li}^{(1)}$ bezw. $p_{Ag}^{(1)} = 0$. Dadurch wird:

206) $$\frac{N_H}{N_{Li}} = \frac{p_H^{(1)}}{-p_{Li}^{(2)}\,\xi}\,\frac{v_H}{v_{Li}}, \quad \frac{N_H}{N_{Ag}} = \frac{p_H^{(1)}}{-p_{Ag}^{(2)}\,\xi}\,\frac{v_H}{v_{Ag}}$$

und zugleich ist

207) $$\xi = \frac{v_H + v'_{Cl}}{v_{Li} + v'_{Cl}} \text{ bezw. } = \frac{v_H + v'_{NO_3}}{v_{Ag} + v'_{NO_3}}.$$

Die Beweglichkeiten für starke Verdünnung sind (S. 630):

v_H	v_{Li}	v_{Ag}	v'_{Cl}	v'_{NO_3}
318	33,4	54,3	65,4	61,8.

Damit bekommt man:

$$\xi = 3{,}77 \text{ bezw. } 3{,}28.$$

Die Dissociation wird in den concentrirten Lösungen als gleich angesehen und daraus entnommen, dass auch die entsprechenden p gleich sein müssen. Die Berechnung ergiebt hiernach:

$$\frac{N_H}{N_{Li}} = -2{,}37, \quad \frac{N_H}{N_{Ag}} = -1{,}76.$$

Durch den Versuch selbst wurde gefunden $-2{,}16$; $-1{,}56$.

Bei der Berechnung ist manches recht unklar, wenn man auf die physikalische Bedeutung der einzelnen Grössen zurückgeht. Es ist von vornherein angenommen, dass eine Diffusion der Ionen in die gegentheiligen Lösungen nicht erfolgt, sondern dass diese Diffusion nur in der Berührungsschicht der beiden Lösungen stattfindet. Diese Beschränkung ist physikalisch kaum zu verstehen. Auch hat Herr Planck seine Theorie nicht auf eine unendlich geringe Dicke (δ) dieser Schicht festgelegt. Ferner wurden die Kationen- (und Anionen-) concentrationen in beiden Lösungen als gleich angesehen, indem die Dissociation für

[1]) Wiedem. Ann. 62, 54 (1897); vergl. S. 1048.

beide als gleich in Ansatz gebracht wird. Selbst wenn letzteres zuzugeben wäre, kann ersteres nicht stattfinden, wenn nicht die Diffusion des einen Kation ebenso gross ist wie die des anderen. Trifft dieses aber zu, so ist einfach $\frac{N_\varkappa}{N_i} = 1$. Die Annahmen widersprechen sich also, und meines Erachtens ist die vorstehend angegebene Berechnung unstatthaft und auch mit den Mitteln der betreffenden Untersuchung gar nicht durchführbar. Denn die p sind die durch die Diffusion veränderten osmotischen Drucke der Ionen, nicht die aus der ursprünglichen Concentration des Elektrolyts zu ermittelnden. Herrn Behn ist dieses nicht entgangen. Er glaubte die Schwierigkeit zu heben, wenn er seine Messungen so anordnete, dass die Diffusion nur eben die Berührungsschicht betraf und in das Innere der Elektrolyte nicht gedrungen war, „d. h. solange das Concentrationsgefälle beschränkt blieb auf eine Schicht, die klein war gegen die sonstigen Dimensionen der Lösungen". Allein das beruht auf einer unzulässigen Deutung der Planck'schen Theorie. Für diese Theorie kommt nur die Schicht in Frage, innerhalb deren das Concentrationsgefälle, die Diffusion, vorhanden ist. Alle andere Lösung ist irrelevant und kann fortgedacht werden, und die osmotischen Drucke sind diejenigen, die in dieser Schicht herrschen, nicht die ausserhalb vorhanden gewesenen.

c) Nernst's thermodynamische Theorie des chemischen Gleichgewichts und Anwendung zur Berechnung elektromotorischer Kräfte.

Die zweite Theorie des Herrn Nernst[1]) ist in zwei Wendungen gegeben. In beiden betrifft sie nicht die Formeln für die elektromotorischen Kräfte, sondern (in der ersten Wendung) die Ermittelung der in diesen Formeln enthaltenen, durch das chemische Gleichgewicht bestimmten Grössen (für die elektromotorische Kraft Null), insbesondere den Gleichgewichtscoëfficienten K, oder (in der zweiten Wendung) die Ermittelung der Kraft für bestimmte Zustände.

Es ist eine Theorie des Umsetzungsgleichgewichts.

Wir nehmen zunächst die Theorie in der ersten Wendung als diejenige, die gegenwärtig vor Allem Anwendung finden kann.

Ist die moleculare Wärmetönung irgend einer chemischen oder physikalischen umkehrbaren Umsetzung zwischen irgend welchen Stoffen,

[1]) Göttinger Nachr. 1906, S. 1; Sitzungsber. d. Berl. Akad. d. Wissensch. 1906, S. 933. Ueber das Verhältniss seiner Theorie zu anderen verwandten Theorien hat sich Herr Nernst in der erstgenannten Arbeit ausgesprochen. Die obige Darstellung soll die etwas schwierige Auseinandersetzung des Herrn Nernst dem Verständniss näher bringen und namentlich die Annahmen klarer legen.

die auch mit einander in Gleichgewicht bestehen können, Q, so gilt unter den bekannten Bedingungen für den Coëfficienten K des Gleichgewichts die Planck-van 't Hoff'sche Beziehung (Bd. 3, 1, S. 75):

1) $$JQ = \overline{R}\vartheta^2 \frac{\partial \log K}{\partial \vartheta}.$$

Von dieser Gleichung geht Herr Nernst aus. Sie gestattet, K durch Integration zu ermitteln, wenn Q als Function von ϑ bekannt ist. Der Genannte setzt für Q einfach eine algebraische Function der Temperatur an. Verläuft eine Reaction zwischen homogenen Phasen $A_1, A_2, \ldots; A_1', A_2', \ldots$ nach dem Schema:

2) $$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots = \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots,$$

so dass

3) $$K = \frac{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} c_3^{\nu_3} \ldots}{c_1'^{\nu_1'} c_2'^{\nu_2'} c_3'^{\nu_3'} \ldots}$$

ist, so stellt also Herr Nernst Q dar durch:

4) $$Q = Q_0 + \vartheta \Sigma \nu \alpha + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta + \vartheta^3 \Sigma \nu \gamma + \cdots,$$

woselbst die $\alpha, \beta, \gamma, \ldots$ durch die Phasen bestimmt sind. Die ν sind alle ν und ν', letztere negativ gerechnet, wenn sie in dem obigen Schema unter 2) positive Werthe haben.

Die Integration der obigen Gleichung ergiebt alsdann:

5) $$\log K = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{Q_0}{\vartheta} + \log \vartheta \Sigma \nu \alpha + \vartheta \Sigma \nu \beta + \frac{1}{2}\vartheta^2 \Sigma \nu \gamma + \cdots\right) + C.$$

C ist die Integrationconstante, Q_0 der Werth von Q, wenn die Umsetzung beim absoluten Nullpunkt der Temperatur vor sich geht. Soweit bietet die Theorie nichts besonderes. Nun aber handelt es sich um die Bestimmung der Grösse C, und das hierzu eingeschlagene Verfahren bildet den Kernpunkt dieser Nernst'schen Theorie.

Zunächst wird bemerkt, dass, analog den obigen Gleichungen 4) und 5), für den Uebergang einer flüssigen oder festen Phase in eine dampfförmige, die Beziehungen folgen:

6_1) $$\varrho = \varrho_0 + (\alpha - \alpha')\vartheta + (\beta - \beta')\vartheta^2 + \cdots,$$

7_1) $$\log K = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta} + (\alpha - \alpha')\log \vartheta + (\beta - \beta')\vartheta + \cdots\right) + C'.$$

ϱ ist die innere moleculare Verdampfungs- oder Sublimationswärme. Nennt man die ganze moleculare Verdampfungs- oder Sublimationswärme $\mathfrak{r}$, so hat man:

8) $$J\varrho = J\mathfrak{r} - \overline{R}\vartheta,$$

also ist auch, da für $\vartheta = 0$ man $\varrho_0 = \mathfrak{r}_0$ bekommt:

6_2) $$\mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0 + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'\right)\vartheta + (\beta - \beta')\vartheta^2 + \cdots,$$

$$7_2)\quad log\,(\overline{R}\vartheta K) = \frac{J}{\overline{R}}\left[-\frac{\tau_0}{\vartheta} + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha\right) log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right] + C' + log\,\overline{R},$$

und da in diesem Falle K gleich der Concentration des Dampfes zu setzen ist, hat man auch

$$7_3)\quad log\,c = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\tau_0}{\vartheta} + (\alpha - \alpha')\,log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right) + C'$$

und

$$7_4)\quad log\,(\overline{R}\vartheta c) = \frac{J}{\overline{R}}\left[-\frac{\tau_0}{\vartheta} + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'\right) log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right] + C' + log\,R.$$

Andererseits ist

$$9)\quad \overline{R}\vartheta c = p,$$

wenn p die Dampfspannung bedeutet, somit wird:

$$7_5)\quad log\,p = \frac{J}{\overline{R}}\left[-\frac{\tau_0}{\vartheta} + \left(\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'\right) log\,\vartheta + (\beta - \beta')\,\vartheta + \cdots\right] + C' + log\,\overline{R}.$$

Diese Gleichung ist nichts anderes als eine Dampfspannungsgleichung, in der die α, β, ... sich auf den Dampf, die α', β', ... auf die Flüssigkeit oder den festen Körper beziehen. Da Dampfspannungscurven in grosser Zahl bekannt sind, vermag man aus der letzten Gleichung auch die Constante $C' + log\,\overline{R}$ zu ermitteln. Und der Gedanke des Herrn Nernst besteht nun darin, die Berechnung der allgemeinen Constante C, der Reactionsconstante, auf die dieser besonderen Constanten $C' + log\,\overline{R}$, den Umwandlungsconstanten, zurückzuführen.

Dieses geschieht mit Hülfe des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik und einer Hypothese.

Wir bringen eine Reihe von flüssigen und festen Stoffen, die mit einander irgend welche Umsetzungen eingehen können, mit ihren Dämpfen in Berührung und lassen sie umkehrbare Veränderungen durchmachen, die einen Kreisprocess darstellen. Es sei die dabei einer Wärmequelle von der Temperatur ϑ_1 entnommene Wärmemenge Q_1, die an eine andere Wärmequelle von der Temperatur ϑ abgegebene Wärmemenge Q'. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik wird dann:

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta}{\vartheta} = \frac{Q_1 - Q'}{Q'} = \frac{W}{J.Q'},$$

wenn W die gewonnene Arbeit bedeutet. Also ist auch:

$$10)\quad \Delta W = JQ'\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta}.$$

Bringt die Wärmemenge Q' selbst eine Arbeit W und eine Energieabnahme U hervor, so hat man nach dem ersten Hauptsatz:

11) $$JQ' = W - U.$$

Damit geht die Gleichung 11) über in:

12_1) $$\Delta W = (W - U)\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta}$$

oder

12_2) $$W - U = \vartheta\frac{\partial W}{\partial\vartheta}.$$

Von dieser Gleichung geht Herr Nernst in seinen Untersuchungen aus. Sie entspricht einer Gleichung, die Helmholtz abgeleitet hat. Nach Helmholtz wäre W auch die Abnahme der freien Energie, wie U die Abnahme der inneren Energie, beide Abnahmen mit Bezug auf einen Ausgangszustand des Systems und in einem isothermischen Vorgang.

In unserem System bestehen die Veränderungen in Umsetzungen, wozu noch Verdampfungen oder Niederschlagungen kommen können. Die Wärmetönung der ersteren, als entwickelte Wärme gerechnet, ist Q, die der letzteren, wenn ϱ eine Verdampfungs- oder Sublimationswärme angiebt, $-\Sigma\nu\varrho$, indem mechanische Arbeit nicht geleistet werden soll. Demnach wird

13) $$U = J(Q - \Sigma\nu\varrho),$$

also nach den Gleichungen 4) und 6_1) und wegen $\varrho_0 = \mathfrak{r}_0$:

14) $$U = J[Q_0 - \Sigma\nu(\mathfrak{r}_0 - \alpha'\vartheta - \beta'\vartheta^2 - \gamma'\vartheta^3 - \cdots)]$$
$$= J(Q_0 - \Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + \vartheta\Sigma\nu\alpha' + \vartheta^2\Sigma\nu\beta' + \vartheta^3\Sigma\nu\gamma' + \cdots).$$

Hiernach ginge die Gleichung 12_2) über in:

$$W - \vartheta\frac{\partial W}{\partial\vartheta} = J[Q_0 - \Sigma\nu(\mathfrak{r}_0 - \alpha'\vartheta - \beta'\vartheta^2 - \gamma'\vartheta^3 - \cdots)].$$

Nun ist andererseits die Verdampfungs- oder Sublimationsarbeit $\overline{R}\vartheta\Sigma\nu\log c$ und die Abnahme der freien Energie gleich $-\overline{R}\vartheta\log K$, also haben wir auch:

15) $$W = \overline{R}\vartheta(\Sigma\nu\log c - \log K),$$

d. h. zu Folge 7_3) und 5):

$$W = J[-\Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + \vartheta\log\vartheta\Sigma\nu(\alpha - \alpha') + \vartheta^2\Sigma\nu(\beta - \beta')$$
$$+ {}^1/_2\vartheta^3\Sigma\nu(\gamma - \gamma') + \cdots + Q_0 - \overline{R}\vartheta\log\vartheta\Sigma\nu\alpha - \vartheta^2\Sigma\nu\beta$$
$$- {}^1/_2\vartheta^3\Sigma\nu\gamma - \cdots] - \overline{R}\vartheta(C - \Sigma\nu C')$$

oder

16) $$W = J(-\Sigma\nu\mathfrak{r}_0 + Q_0 - \vartheta\log\vartheta\Sigma\nu\alpha' - \vartheta^2\Sigma\nu\beta'$$
$$- {}^1/_2\vartheta^3\Sigma\nu\gamma' - \cdots) - \overline{R}\vartheta(C - \Sigma\nu C').$$

Daraus ergiebt sich weiter:

17) $$-\frac{\partial W}{\partial \vartheta} = J(\log \vartheta \Sigma \nu\alpha' + \Sigma \nu\alpha' + 2\vartheta \Sigma \nu\beta' + {}^3/_2 \vartheta^2 \Sigma \nu\gamma' + \cdots) + \overline{R}(C - \Sigma \nu C')$$

und

18) $$W - \vartheta \frac{\partial W}{\partial \vartheta} = J(-\Sigma \nu r_0 + Q_0 + \vartheta \Sigma \nu\alpha' + \vartheta^2 \Sigma \nu\beta' + \vartheta^3 \Sigma \nu\gamma' + \cdots).$$

Diese Grösse soll gleich U sein. Die Vergleichung mit der Formel 14) zeigt, dass dieses in der That zutrifft.

In allen weiteren Rechnungen wird der Einfachheit halber Q als quadratische Function der Temperatur angesetzt. Es sollen also auch U und W bis zur zweiten Potenz der Temperatur gehen. Demnach wird

19) $$Q = Q_0 + \vartheta \Sigma \nu\alpha + \vartheta^2 \Sigma \nu\beta,$$

20) $$U = J(Q_0 - \Sigma \nu r_0 + \vartheta \Sigma \nu\alpha' + \vartheta^2 \Sigma \nu\beta'),$$

21) $$W = J(Q_0 - \Sigma \nu r_0 - \vartheta \log \vartheta \Sigma \nu\alpha' - \vartheta^2 \Sigma \nu\beta') - \overline{R}\vartheta(C - \Sigma \nu C')$$

also

22) $$U - W = J\vartheta[(1 + \log \vartheta)\Sigma \nu\alpha' + 2\vartheta \Sigma \nu\beta'] + \overline{R}\vartheta(C - \Sigma \nu C').$$

Die letztere Grösse ist Null für $\vartheta = 0$, welche Werthe auch $\Sigma \nu\alpha'$ und $\Sigma \nu\beta'$ haben mögen, wenn diese Werthe nur endlich sind, was ja überhaupt stattfinden muss.

Bezeichnen also U_0, W_0 die Werte von U und W in einem beim absoluten Nullpunkt der Temperatur stattfindenden isothermischen Kreisprozess, so hätte man

23) $$U_0 = W_0.$$

Die frühere Annahme von Thomson und Helmholtz, dass die Reactionswärme von Umsetzungen gleich ist der Energieänderung, die durch diese Umsetzungen herbeigeführt wird, trifft also zu für den Nullpunkt der absoluten Temperatur (S. 851).

Herr Nernst setzt aber voraus, dass die beiden Curven $U = f(\vartheta)$ und $W = F(\vartheta)$ sich im absoluten Nullpunkt der Temperatur nicht nur schneiden, sondern berühren. Alsdann soll auch:

24) $$lim \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = lim \left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0}$$

sein. Das ist also die Haupthypothese. Nun haben wir:

25) $$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = \Sigma \nu\alpha' + 2\vartheta \Sigma \nu\beta',$$

26) $$\frac{\partial W}{\partial \vartheta} = -\Sigma \nu\alpha' - \log \vartheta \Sigma \nu\alpha' - 2\vartheta \Sigma \nu\beta' - \overline{R}(C - \Sigma \nu C').$$

Wir bekommen also:

27) $$\Sigma \nu \alpha' = 0$$

und

28) $$C = \Sigma \nu C'$$

und gleichzeitig ist

23') $$U_0 = W_0 = J(Q_0 - \Sigma \nu \tau_0)$$

24') $$\left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = \left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = 0.$$

Die Gleichung 27) gilt für kondensirte Systeme, feste und flüssige Stoffe, letztere in hinreichender Entfernung vom kritischen Zustande. Für solche Stoffe wäre sonach:

29_1) 29_2) 29_3)
$$\begin{cases} Q = Q_0 + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta' + \cdots \\ U = J(Q_0 + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta' + \cdots) \\ W = J(Q_0 - \vartheta^2 \Sigma \nu \beta' \ldots), \end{cases}$$

wo Q_0 die gesammte Wärmetönung von isothermischen Umsetzungen bei der Temperatur $\vartheta = 0$ bedeutet.

Die andere Gleichung, unter 28), ist die Hauptgleichung der Nernst'schen Theorie. Sie lehrt die Constante C für beliebige Umsetzungen in einem System aus den den einzelnen Substanzen bei der Aenderung des Aggregatzustandes zukommenden Constanten C' berechnen, indem sie jene als aus diesen letzteren Constanten nach den Reactionszahlen additiv zusammengesetzt darstellt.

Also kommt Alles nur darauf an, diese Constanten C' zu ermitteln. Dazu hat Herr Nernst verschiedene Wege eingeschlagen, um möglichst viele Methoden zur Ableitung der so wichtigen Grösse C zur Verfügung zu haben.

Der nächste Weg besteht in der Aufsuchung der thatsächlichen Dampfspannungscurven und Vergleichung mit den Curven nach Formel 7_5).

In erster Näherung findet Herr Nernst aus einer Untersuchung der Dampfspannungscurven verschiedener Stoffe, dass, wenn p', ϑ' kritischen Druck und kritische Temperatur bedeuten, man diese Curven auf sehr beträchtlicher Strecke darstellen kann durch die Beziehung:

30_1) $$\log \frac{p'}{p} = 1{,}75 \log \frac{\vartheta'}{\vartheta} + a'\left[\left(\frac{\vartheta'}{\vartheta} - 1\right) - \frac{1}{2{,}36}\left(1 - \frac{\vartheta}{\vartheta'}\right)\right]$$

oder

30_2) $$\log p = -a' \frac{\vartheta'}{\vartheta} + 1{,}75 \log \vartheta - \frac{a'}{2{,}36} \frac{\vartheta}{\vartheta'} + (1{,}424\, a' + \log p' - 1{,}75 \log \vartheta').$$

Aus der Vergleichung mit der Formel 7_5) würde sich ergeben:

31) $$r_0 = a' \frac{\overline{R}}{J} \vartheta' = 2\,a'\,\vartheta', \quad \frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} = 3{,}5;$$

32) $$\beta - \beta' = - \frac{a'}{2{,}36} \frac{1}{\vartheta'} \frac{\overline{R}}{J} = - \frac{r_0}{2{,}36} \frac{1}{\vartheta'^2}.$$

33) $$C' + log\,\overline{R} = 1{,}424\,a' + log\,p' - 1{,}75\,log\,\vartheta'.$$

Also wäre vor Allem $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'$ eine universelle Constante, und da $\frac{\overline{R}}{J}$ eine solche ist, müsste auch $\alpha - \alpha'$ universelle Bedeutung haben. Das nimmt Herr Nernst an. In allen folgenden Berechnungen setzt er $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 3{,}5$. Für Ermittelung der anderen Grössen giebt er folgende Zusammenstellung, in der $\mathfrak{C} = C' + log\,\overline{R}$ angesetzt ist und in allen Formeln die Logarithmen Briggische sein sollen.

	a'	$\mathfrak{C}$		a'	$\mathfrak{C}$
H_2	1,65	1,23	$CHCl_3$	3,12	1,41
Ar	2,15	0,95	NH_3	3,24	2,10
N_2	2,47	1,40	HCl	2,82	1,55
O_2	2,53	1,54	H_2O	3,53	2,41
CO_2	2,94	1,71	$(C_2H_5)_2O$	3,32	1,61

a' ist immer positiv, $\beta - \beta'$ wird also mit positivem r_0 negativ sein.

Bei dieser Gelegenheit weist Herr Nernst noch nach, dass die van der Waals'sche Formel

34) $$log\,\frac{p'}{p} = A\left(\frac{\vartheta'}{\vartheta} - 1\right),$$

woselbst A für alle Stoffe den gleichen Werth haben soll, 3, nicht zutreffen kann. Er findet nämlich, dass der Werth von A je nach dem Stoff, um den es sich handelt, zwischen 1,8 und 4,0 liegen kann. Das steht in Verbindung mit dem, was in Bd. 1 dieses Werkes, S. 472 ff. über die van der Waals'sche Zustandsgleichung für übereinstimmende Zustände gesagt ist und bestätigt die dortigen Angaben.

Um zu anderen Annäherungen zu gelangen, wird von der Clapeyron'schen Gleichung Gebrauch gemacht [Bd. 1, S. 429, Formel 28)], wonach

35) $$J\mathfrak{r} = \vartheta (\mathfrak{v} - \bar{\mathfrak{v}}) \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

ist. $\mathfrak{r}$ bedeutet die ganze moleculare latente Verdampfungswärme

36) $$\mathfrak{r} = \varrho + \overline{R}\vartheta.$$

$\mathfrak{v}$, $\bar{\mathfrak{v}}$ sind die Molecularvolumina von Dampf und Flüssigkeit. Für beide Grössen werden besondere Formeln angesetzt. Für die Grösse $\mathfrak{v} - \bar{\mathfrak{v}}$ gilt nach den Untersuchungen des Herrn Young die Beziehung:

$$37) \qquad \mathfrak{v} - \bar{\mathfrak{v}} = \frac{\overline{R}\vartheta}{p}\left(1 - \frac{p}{p'}\right),$$

welche in hinreichender Entfernung vom kritischen Zustande in die gewöhnliche Gasgleichung übergeht. Für die Grösse $\mathfrak{r}$ wird mit $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 3{,}5$, als universeller Constante, angesetzt:

$$38) \qquad \mathfrak{r} = \varrho + \overline{R}\vartheta = (\mathfrak{r}_0 + a\vartheta + b\vartheta^2)\left(1 - \frac{p}{p'}\right).$$

Ueber das Verhältniss dieser Formeln zur Erfahrung folgen Angaben später. Man erhält aber durch Einsetzen in die Clapeyron'sche Gleichung:

$$39) \qquad J(\mathfrak{r}_0 + a\vartheta + b\vartheta^2) = \overline{R}\vartheta^2 \frac{\partial \log p}{\partial \vartheta}$$

und durch Integration:

$$40) \qquad \log p = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta} + a \log \vartheta + b\vartheta\right) + L.$$

Diese Gleichung ist von derselben Form wie die Gleichung 7_5), indem man

$$41) \qquad a = \frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha', \quad b = (\beta - \beta'), \quad L = C' + \log \overline{R}$$

ansetzt. Die Beziehung 7_5) wäre also zerlegt in die beiden Beziehungen 37) und 38).

Die Grössen $\mathfrak{r}_0$ und b kann man durch mehrfache Benutzung der Gleichung 38) mit zusammengehörigen Werthen von p, ϑ, $\mathfrak{r}$ ermitteln. Herr Nernst schlägt noch einen anderen Weg ein.

In hinlänglicher Entfernung vom kritischen Zustande giebt die Gleichung 38):

$$42) \qquad \mathfrak{r} = \mathfrak{r}_0 + a\vartheta + b\vartheta^2 - \mathfrak{r}_0 \frac{p}{p'},$$

also

$$43) \qquad \frac{\partial \mathfrak{r}}{\partial \vartheta} = a + 2b\vartheta - \mathfrak{r}_0 \frac{1}{p'} \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = a + 2b\vartheta - \mathfrak{r} \frac{\mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta^2} \frac{p}{p'},$$

letzteres, weil nach 35) und 37) mit gleicher Annäherung $\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{\mathfrak{r} p}{\overline{R}\vartheta^2}$ gesetzt werden darf. Diese Gleichung 43) kann benutzt werden, um die Constante b zu berechnen. Sie giebt:

$$44) \qquad b = \frac{1}{2\vartheta_1}\left(\frac{\partial \mathfrak{r}_1}{\partial \vartheta_1} - 3{,}5 + \frac{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta_1^2} \frac{p_1}{p'}\right),$$

woselbst p_1, ϑ_1, $\mathfrak{r}_1$ ein System zusammengehöriger Werthe von p, ϑ, $\mathfrak{r}$ ist. Für $\mathfrak{r}_0$ setzt man erst einen Näherungswerth ein, z. B. nach 32)

den $r_0 = 2a'\vartheta'$. Hat man b mit diesem Werth ermittelt, so giebt 38) einen neuen Nährungswerth für die Grösse r_0, dann 44) einen weiteren Näherungswerth für b u. s. f. Man kann auch so verfahren, dass man r_0 und b zugleich aus den beiden Gleichungen 38) und 44) berechnet.

Herr Nernst giebt folgendes Beispiel für Ammoniak. Nach den Untersuchungen des Herrn Dieterici ist ein zusammengehöriges System von Werthen:

$$p_1 = 4{,}21 \text{ Atm.}, \quad \vartheta_1 = 273, \quad r_1 = 5260.$$

Ferner geben diese Untersuchungen:

$$\frac{dr}{d\vartheta} = -20{,}2, \quad p' = 113 \text{ Atm.}$$

Damit bekommt man nach 38), 40) und 44):

$$\alpha) \qquad b = -0{,}027\,85, \quad r_0 = 6580, \quad \frac{C' + log\,\overline{R}}{2{,}302} = 3{,}32.$$

Da die Drucke in Atmosphären gerechnet sind, hat man $\overline{R} = 8{,}183$ anzusetzen. Berechnet man jetzt aus der Gleichung 38) die Werthe von r für die von Herrn Dieterici angegebenen Drucke und Temperaturen und vergleicht sie mit den unmittelbar beobachteten Werthen, so ergiebt sich folgende Zusammenstellung:

p Atmosphären	ϑ	r				
		ber. 1)	beob.	Diff.	ber. 2)	Diff.
4,2	273	5260*)	5260*)	—	5139	+ 121
8,5	293	4820	4850	+ 30	4877	— 27
15,5	313	4270	4390	+ 120	4486	— 96
25,8	333	3590	3870	+ 280	3947	— 77
48,3	363	2390	2940	+ 550	2846	+ 94

Die mit dem Asterisk versehenen Zahlen scheiden für die Beurtheilung aus. Von den folgenden Zahlen sind die beobachteten immer, und zwar wachsend, grösser als die berechneten unter ber. 1). Nun nimmt mit wachsendem p der Factor $1 - \frac{p}{p'}$ stetig ab, ebenso, da b negativ ist, sinkt der Factor $r_0 + 3{,}5\vartheta + b\vartheta^2$ mit wachsendem ϑ, also wird der obige Werth von b absolut zu gross angesetzt sein. Man kann durch Ausgleichung aller Beobachtungen nach der Gleichung 38) besseren Anschluss an diese Beobachtungen zu erzielen suchen. Ich finde dann stark abweichend von den obigen Werthen:

$$\beta) \quad r_0 = 5274, \quad b = -0{,}011\,94.$$

Die berechneten Zahlen sind in der Zusammenstellung unter ber. 2) angegeben. Die Differenzen gegen die beobachteten erreichen, wie man sieht, nicht so hohe Beträge, wie die nach der ersten Rechnung unter

Benutzung nur eines Werthepaares. Aber einen Gang zeigen auch sie, indem sie algebraisch erst abnehmen, darauf zunehmen. Indessen beträgt doch die grösste Differenz nur 3 bis 4 Proc. und das ist bei so schwierigen Untersuchungen nicht erheblich. Nur dass die Bestimmung der entscheidenden Grössen so unsicher ist und von dem immerhin willkürlichen Verfahren bei der Ausführung der Berechnung abhängt, raubt den Formeln einen Theil ihres praktischen Werthes.

Benutzen wir jetzt die Constanten unter β), um aus Gleichung 40) $L = C' + log\,\overline{R}$ zu berechnen. Sie lautet mit Briggischen Logarithmen:

$$log_{10}\, p = \frac{1}{4{,}571}\left(-\frac{5207}{\vartheta} + 3{,}5 \times 2{,}302\, log_{10}\,\vartheta - 0{,}011\,204\,\vartheta\right) + \mathfrak{C},$$

woselbst also

$$45) \qquad (C' + log\,\overline{R})_{10} = \mathfrak{C} = \frac{C' + log\,\overline{R}}{2{,}302}$$

gesetzt ist. Man erhält so für die fünf angegebenen Werthepaare von p und ϑ der Reihe nach:

$$\frac{C' + log\,\overline{R}}{2{,}302} = 1{,}19;\ \ 1{,}20;\ \ 1{,}20;\ \ 1{,}20;\ 1{,}19;$$

Zahlen, die mit einander übereinstimmen. Im Mittel ergäbe sich:

$$\gamma = \frac{C' + log\,\overline{R}}{2{,}302} = 1{,}20$$

mit Briggischen Logarithmen. Diese Zahl weicht stark ab von der ohne Ausgleichung durch Herrn Nernst ermittelten unter α).

Obwohl also die Berechnungen die Zulässigkeit des Gleichungssystems zweifellos feststellen, bildet die auch hier so grosse Unsicherheit in der zahlenmässigen Ermittelung der entscheidenden Grösse einen praktischen Mangel, dem sich nur durch Beobachtungen in sehr weiten Intervallen der Variabeln wird abstellen lassen.

Herr Nernst giebt einen weiteren Beweis für die Zulässigkeit seines Formelsystems, der nicht übergangen werden darf.

Aus den Gleichungen 38) und 40) findet man

$$46) \qquad \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1 - \frac{p}{p'}\right)}\right)_2 - \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1 - \frac{p}{p'}\right)}\right)_1 = \frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_2} - \frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_1} + b\,(\vartheta_2 - \vartheta_1),$$

$$47) \qquad log\,\frac{p_2}{p_1} = \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_2} + \frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_1} + a\,log\,\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} + b\,(\vartheta_2 - \vartheta_1)\right),$$

woraus folgt

$$48)\quad \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_2 - \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_1 + \frac{\overline{R}}{J} log\frac{p_2}{p_1} = a\, log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} + 2b(\vartheta_2-\vartheta_1),$$

und

$$49)\quad \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_2 - \left(\frac{\mathfrak{r}}{\vartheta\left(1-\frac{p}{p'}\right)}\right)_1 - \frac{\overline{R}}{J} log\frac{p_2}{p_1} = 2\mathfrak{r}_0\left(\frac{1}{\vartheta_2}-\frac{1}{\vartheta_1}\right) - a\, log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1}.$$

Nehmen wir die beiden Temperaturen ϑ_2 und ϑ_1 so nahe an einander, dass für $\mathfrak{r}$ und $1-\frac{p}{p'}$ ein Mittelwerth angesetzt werden darf, so wird

$$50)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1} log\frac{p_2}{p_1} - a\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1} log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1} - 2b\vartheta_1\vartheta_2,$$

oder

$$51)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_1-\vartheta_2} log\frac{p_2}{p_1} + 2\mathfrak{r}_0 - a\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_1-\vartheta_2} log\frac{\vartheta_2}{\vartheta_1},$$

Gleichungen, welche übergehen in die weiteren Näherungsbeziehungen

$$52)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1} log\frac{p_2}{p_1} - \vartheta_2(a+2b\vartheta_1),$$

$$53)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_1-\vartheta_2} log\frac{p_2}{p_1} + 2\mathfrak{r}_0 + a\vartheta_2,$$

woraus man durch Subtraction bekommt

$$54)\quad \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1} log\frac{p_2}{p_1} = \mathfrak{r}_0 + \vartheta_2(a+b\vartheta_1),$$

eine Gleichung, die sich auch aus 40) unmittelbar ergiebt. Ich habe sie nur angeführt, um zu zeigen, dass die links stehende Grösse von der Ordnung $\mathfrak{r}_0 + \vartheta_2(a+b\vartheta_1)$ ist.

Herr Nernst setzt an

$$55)\quad \frac{\mathfrak{r}}{1-\frac{p}{p'}} = \frac{\overline{R}}{J}\frac{\vartheta_1\vartheta_2}{\vartheta_2-\vartheta_1} log\frac{p_2}{p_1}.$$

Er benutzt also die Gleichung 52) und lässt das Glied $\vartheta_2(a+2b\vartheta_1)$ fort. Das enthält die Annahme, dass $\mathfrak{r}_0$ allgemein viel grösser ist als $\vartheta_2(a+b\vartheta_1)$. Ob das immer zutrifft, darf bezweifelt werden. So

war für Ammoniak nach seinen eigenen Berechnungen $r_0 = 6580$, $b = -0{,}027\,85$; mit $a = 3{,}5$ ergiebt sich für $\vartheta_1 = \vartheta_2 = 273$, $\vartheta_2(a + 2b\vartheta_1) = 3194$, was beinahe die Hälfte von r_0 ausmacht. Mit den hier abgeleiteten Zahlenwerthen betrüge diese Grösse nur 714, was aber gegen r_0 immer noch erheblich ist. Also wird man die Nernst'sche abgekürzte Formel im Allgemeinen wohl nur in tiefen Temperaturen ohne Weiteres brauchen dürfen. Aber der Erfolg zeigt doch, dass sie auch für hohe Temperaturen zu der Erfahrung entsprechenden Ergebnissen führen kann. Herr Nernst benutzt nun die Gleichung 55), um r aus den Spannkräften und zugehörigen Temperaturen zu berechnen und einen Vergleich mit den beobachteten Werthen für r herbeizuführen. Der Tabelle sind noch drei Spalten hinzugefügt, die Siedetemperatur ϑ_0, die Trouton'sche Grösse $\frac{r}{\vartheta_0}$ (Bd. 1, S. 455 ff.) und die Grösse $8{,}5\ log\,\vartheta_0$. Die Drucke sind Atmosphären:

Substanz	$\frac{\vartheta_1 + \vartheta_2}{2}$	$\frac{r}{1 - \frac{p}{p'}}$	r ber.	r beob.	ϑ_0	$\frac{r}{\vartheta_0}$	$8{,}5\ log\,\vartheta_0$
Wasserstoff	20,4	229	213	—	20,4	10,4	11,1
	18,1	234					
Stickstoff	76,7	1428	1386	1334	77,5	17,9	16,1
	73,9	1446					
Argon	87,1	1445	1418	—	87	16,3	16,5
Sauerstoff	90,1	1692	1660	1629	906	18,3	16,7
	83,6	1719					
Chlorwasserstoff	190	3524	3500	—	190	18,4	19,4
Schwefelwasserstoff	213	4620	4580	—	213	21,5	19,8
Schwefelkohlenstoff	273	6766	6490	6384	319	20,4	21,2
	318	6580					
Aether	273	7088	6440	6660	307	21,0	21,3
	308	6626					
Benzol	353	7640	7490	7254	353	21,2	21,7
Propylacetat	373	8570	8310	8000	375	22,2	21,8
Anilin	455	10740	10540	—	457	23,1	22,6

Zunächst sieht man, dass die berechneten Werthe von r mit den beobachteten recht gut übereinstimmen. Die Nernst'sche Formel 55) ist also in diesen Fällen gerechtfertigt. Dass alle berechneten Zahlen größer als die beobachteten sind, erklärt sich wohl aus der Vernachlässigung der Grösse $\vartheta_2(a + 2b\vartheta_1)$, die anscheinend in der Regel positiv ist.

Die Zahlen der vorletzten Spalte zeigen, dass die Trouton'sche Regel nicht erfüllt ist, was in diesem Werke Bd. 1, S. 455 zu vergleichen ist. Dagegen stimmen die Trouton'schen Zahlen sehr nahe mit den

von Herrn Nernst aus $8{,}5\, log\, \vartheta_0$ berechneten überein. Das würde die merkwürdige Beziehung geben

56) $$\tau = 8{,}5\, \vartheta_0\, log\, \vartheta_0,$$

die also an Stelle der Trouton'schen zu treten hätte.

Auch die andere zur Ableitung der Gleichung 40) verwendete Gleichung, die Young'sche Beziehung unter 37), hat Herr Nernst zahlenmässig geprüft. Er giebt für Fluorbenzol folgende Zusammenstellung:

ϑ	p Atmosphären	v	$\bar{v}$	$\frac{p(v-\bar{v})}{\vartheta}$	$\overline{R}\left(1-\frac{p}{p'}\right)$
klein	klein	gross	klein	0,0821	0,0821
367,3	1,316	22,00	0,103	0,0786	0,0796
435,0	6,58	4,634	0,115	0,0684	0,0700
473,6	13,16	2,265	0,125	0,0593	0,0579
519,7	26,32	1,009	0,145	0,0438	0,0337
550,0	39,5	0,516	0,179	0,0242	0,0094
559,6	44,6	0,270	0,270	—	—

In geringeren Drucken, bis zu 15 Atmosphären etwa, stimmen die Zahlen der beiden letzten Spalten hinlänglich überein.. Darüber hinaus freilich treten stärkere Abweichungen auf.

Die bisherigen Auseinandersetzungen haben schon dargethan, in welcher Weise die Constante C zu ermitteln ist. Herr Nernst hat aber noch andere Berechnungsverfahren mitgetheilt.

Wir haben allgemein

57) $$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = \Sigma v \alpha + 2\vartheta \Sigma v \beta,$$

und es ist $\frac{\partial Q}{\partial \vartheta}$ ein Aggregat specifischer Wärmen. Auf ein System einer festen oder flüssigen Substanz und ihres Dampfes angewandt, giebt diese Gleichung

58) $$g_v - \bar{g}_v = \alpha - \alpha' + 2\vartheta(\beta - \beta'),$$

woselbst die g_v Molecularwärmen sind bei constantem Volumen des Dampfes und der festen oder flüssigen Substanz. Da wir für Dämpfe, wie für Gase, ansetzen dürfen

$$g_p - g_v = \frac{\overline{R}}{J},$$

so wird

59) $$(g_p - \bar{g}_v) = \frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' + 2\vartheta(\beta - \beta').$$

Bei der Temperatur absolut Null ist hiernach

60) $$(\mathfrak{g}_p - \bar{\mathfrak{g}}_v)_0 = \frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha',$$

oder auch

61) $$(\mathfrak{g}_p)_0 = \frac{\overline{R}}{J} + \alpha,$$

62) $$(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 = \alpha',$$

wodurch eine neue Definition für die Grösse $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha'$ gewonnen ist und für ihre beiden Theile $\frac{\overline{R}}{J} + \alpha$ und α'.

Nun hat man aus der kinetischen Gastheorie viele Gründe anzunehmen, dass für n-atomige Gase im absoluten Nullpunkt

63) $$(\mathfrak{g}_p)_0 = 3{,}5 + 1{,}5\,n$$

ist. Da wir ansetzen

$$\frac{\overline{R}}{J} + \alpha - \alpha' = 3{,}5,$$

so würde folgen

64) $$(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 = 1{,}5\,n.$$

Aus der mitgetheilten Berechnung für Ammoniak findet Herr Nernst bei $\vartheta_1 = 273$ die Grösse $-J\left(\frac{\partial \mathfrak{r}_1}{\partial \vartheta_1} + \frac{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta_1^2}\frac{p_1}{p'}\right) = 11{,}5$. Nun ist für gasförmiges Ammoniak zu Folge Gleichung 63) das $(\mathfrak{g}_p)_0 = 9{,}5$. Ferner ist $(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0$ für das flüssige Ammoniak bei $\vartheta = 273$ gleich 19,0, also $[(\mathfrak{g}_p)_0 - (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0] = -9{,}5$. Das weicht nicht erheblich von der obigen Zahl — 11,5 ab. „Wahrscheinlich gilt dies allgemein." Demnach setzt er

65) $$\frac{\partial \mathfrak{r}_1}{\partial \vartheta_1} + \frac{\mathfrak{r}_1 \mathfrak{r}_0}{\overline{R}\vartheta_1}\frac{p_1}{p'} = (\mathfrak{g}_p)_0 - (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0,$$

und bekommt so aus Gleichung 44):

66_1) $$b\vartheta_1 = \frac{1}{2}\left[(\mathfrak{g}_p)_0 - (\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - 3{,}5\right],$$

und zu Folge Gleichung 63)

66_2) $$b\vartheta_1 = -\frac{1}{2}\left[(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - 1{,}5\,n\right].$$

Zugleich wird nach Gleichung 38):

67) $$\mathfrak{r}_0 = \frac{\mathfrak{r}_1}{1 - \frac{p_1}{p'}} + \vartheta_1\left(\frac{(\bar{\mathfrak{g}}_v)_0 - 1{,}5\,n}{2} - 3{,}5\right).$$

Nun ist weiter nach 40) und 41)

68) $$C' + log\,\overline{R} = log\,p_1 - \frac{J}{\overline{R}}\left(-\frac{\mathfrak{r}_0}{\vartheta_1} + a\,log\,\vartheta_1 + b\vartheta_1\right).$$

Wir bekommen hiernach [1])

$$69_1) \qquad C' + log\,\overline{R} = log\,p_1 + \frac{J}{\overline{R}}\left(\frac{r_1}{\vartheta_1\left(1-\frac{p_1}{p'}\right)} + (\bar{g}_v)_0 - (1{,}5\,n + 3{,}5\,log\,\vartheta_1 + 3{,}5)\right).$$

Mit Briggischen Logarithmen in allen Formeln wird, wenn man p in Atmosphären misst,

$$69_2) \qquad (C' + log\,\overline{R})_{10} = log_{10}\,p_1 - 1{,}75\,log_{10}\,\vartheta_1 + \frac{1}{4{,}571}\left(\frac{r_1}{\vartheta_1\left(1-\frac{p_1}{\bar{p}}\right)} + (\bar{g}_v)_0 - 1{,}5\,n - 3{,}5\right)$$

und damit hat Herr Nernst die in folgender Zusammenstellung enthaltenen Berechnungen ausgeführt:

Substanz	ϑ_1	p_1 Atmosphären	$\frac{r_1}{1-\frac{p}{p'}}$	$(\bar{g}_v)_0$	$(C' + log\,\overline{R})_{10}$
Schwefeldioxyd . . .	273	1,53	6 000	20,3	3,42
Schwefelkohlenstoff .	273	0,168	6 766	17,9	3,26
Chloroform	313	0,487	7 490	28,3	4,07
Aethyläther	273	0,244	6 919	39,1	3,56
Benzol	293	0,099	8 142	32,2	3,12
Alkohol	303	0,103	10 100	28,5	4,48
Wasser	273	0,0060	10 670	18,0	4,26

In diesen Berechnungen ist als zweite Phase neben Dampf die Flüssigkeit benutzt. Zur Controlle ist der Genannte für zwei dieser Stoffe auch von dem festen Zustande ausgegangen. $\frac{p}{p'}$ ist gleich Null gesetzt. r_1 bedeutet dann die Sublimationswärme und berechnet sich nach Gleichung 15) auf S. 258 von Bd. 1 dieses Werkes (dort mit s bezeichnet). Er erhält, indem die Angaben für Jod hinzugefügt sind:

Substanz	ϑ_1	p_1 Atmosphären	r_1	$(\bar{g}_v)_0$	$(C' + log\,\overline{R})_{10}$
Benzol	273	0,0322	10 550	24,6	3,22
Wasser	273	0,0060	12 110	9,0	3,44
Jod	374	0,065	13 940	13,7	4,04

[1]) Der Druckfehler in Formel 27 a) ist zu verbessern, im ersten Klammergliede mus T_1 im Nenner stehen.

Man sieht, dass diese Zahlen für Benzol und Wasser mit den vorher mitgetheilten leidlich übereinstimmen.

Für Sauerstoff und Stickstoff ist die Grösse nach dem gleichen Verfahren, wie beim Beispiel des Ammoniaks geschildert, ermittelt. Es fand sich:

Substanz	ϑ_1	p_1 Atm.	$\frac{r_1}{1-\frac{p}{p'}}$	$-\frac{d r_1}{d \vartheta}$	r_0	$(C' + log \overline{R})_{10}$
Sauerstoff, O_2	78	0,24	1740	6,7	1826	2,20
Stickstoff, N_2	68	0,26	1470	7,7	1772	2,37

Für eine weitere Reihe von Stoffen wird noch ein drittes Verfahren eingeschlagen. Es wird auf die van der Waals'sche Gleichung 34) zurückgegangen, die wenigstens annähernd zulässig ist, wenn man die Grösse A für jeden Stoff gesondert bestimmt. Nun ergeben die Zahlen für die oben genannten Stoffe mit grosser Annäherung die Beziehung

70) $$\mathfrak{C} = (C' + log \overline{R})_{10} = 1{,}1\, A.$$

Diese Gleichung wird einstweilen als universell angesehen. So berechnet sich dann weiterhin:

Substanz	$(C' + log \overline{R})_{10} = \mathfrak{C}$	Substanz	$(C' + log \overline{R})_{10} = \mathfrak{C}$	Substanz	$(C' + log \overline{R})_{10} = \mathfrak{C}$
H_2 . . .	2,2	NO . .	3,7	CCl_4 . .	3,1
CH_4 . .	2,5	N_2O . .	3,3	$CHCl_3$.	3,2
N_2 . . .	2,6	H_2S . .	3,0	C_6H_6 .	3,1
O_2 . . .	2,8	SO_2 . .	3,3	C_2H_6O .	4,1
CO. . .	3,6	CO_2 . .	3,2	$C_4H_{10}O$	3,3
Cl_2 . . .	3,0	CS_2 . .	3,1	$C_5H_{10}O_2$	3,7
J_2 . . .	4,0	NH_3 . .	3,3		3,8
HCl . .	3,0	H_2O . .	3,7		

Auf die so ausserordentliche Unsicherheit aller dieser Berechnungen hat Herr Nernst selbst hingewiesen. Kaum kann man sich des Eindruckes erwehren, dass gegenwärtig es noch am besten sein wird, mit Ausnahme solcher Fälle, wie für H_2, CH_4, N_2, O_2, mit einem Mittelwerthe für alle Substanzen zu rechnen, mit etwa 3,4. Aber freilich, für Ammoniak fand sich nach Herrn Nernst's Berechnung 3,32, nach unserer 1,2, letztere eine vom Mittelwerth sehr abweichende Zahl (siehe jedoch S. 1072, 1079).

Herr Nernst giebt nun zahlreiche Anwendungen von seiner Theorie. Bei der Neuheit des Gegenstandes und der grossen Bedeutung, die diese

Theorie zu gewinnen geeignet scheint, muss auch darauf eingegangen werden.

1. Das System bestehe nur aus Gasen oder Dämpfen. Nennen wir deren Partialdrucke $p_1, p_2, \ldots$ und die ihrer Umsetzungsproducte $p_1', p_2', \ldots$, so ist hier

71) $$\log K = \frac{p_1^{\nu_1} p_2^{\nu_2} \ldots}{p_1'^{\nu_1'} p_2'^{\nu_2'} \ldots}$$

und, nach Gleichung 7_2)

72_1) $$\frac{1}{J}\log K = -\frac{Q_0}{\overline{R}\vartheta} + \frac{\Sigma\nu\left(\alpha + \frac{\overline{R}}{J}\right)}{\overline{R}}\log\vartheta + \frac{\Sigma\nu\beta}{\overline{R}}\vartheta + \Sigma\nu(C' + \log\overline{R}).$$

Hierin ist nach Gleichung 61)

73) $$\Sigma\nu\left(\alpha + \frac{\overline{R}}{J}\right) = \Sigma\nu(\mathfrak{g}_p)_0 = 3{,}5\,\Sigma\nu,$$

also mit Briggischen Logarithmen nach Gleichung 45)

72_2) $$\log_{10} K = -\frac{Q_0}{4{,}571\,\vartheta} + 1{,}75\,\Sigma\nu\log_{10}\vartheta + \frac{\Sigma\nu\beta}{4{,}571}\vartheta + \Sigma\nu\,\mathfrak{C}.$$

Nach Gleichung 59) ist noch auf den jetzigen Fall angewendet

74) $$\Sigma\nu\,\mathfrak{g}_p = \Sigma\nu\left(\frac{R}{J} + \alpha\right) + 2\vartheta\,\Sigma\nu\beta.$$

Daraus folgt nach 61) der Werth von $\Sigma\nu\beta$

75) $$\Sigma\nu\beta = \frac{\Sigma\nu\,\mathfrak{g}_p - \Sigma\nu(\mathfrak{g}_p)_0}{2\vartheta} = \frac{\Sigma\nu\,\mathfrak{g}_p - 3{,}5\,\Sigma\nu}{2\vartheta}.$$

Endlich ist hierin nach Gleichung 6_2), weil hier Q dem r entspricht, noch

76) $$Q_0 = Q - 3{,}5\,\vartheta\,\Sigma\nu - \vartheta^2\Sigma\nu\beta,$$

wenn Q die Wärmetönung bei der Temperatur ϑ bedeutet, somit zu Folge Gleichung 75)

77) $$Q_0 = Q - 1{,}75\,\vartheta\,\Sigma\nu - \frac{\vartheta\,\Sigma\nu\,\mathfrak{g}_p}{2}.$$

Damit stehen alle Daten zur Auswerthung der Formel 72_2) zur Verfügung. Es werden folgende thermische Dissociationen der Betrachtung unterzogen:

$$2\,H_2O = 2\,H_2 + O_2,$$
$$2\,CO_2 = 2\,CO + O_2,$$
$$2\,NO = N_2 + O_2,$$
$$2\,HCl = H_2 + Cl_2.$$

Für die beiden ersten Dissociationen ist die Gleichgewichtsformel

78) $$K = \frac{p_{H_2}^2\,p_{O_2}}{p_{H_2O}^2}, \quad = \frac{p_{CO}^2\,p_{O_2}}{p_{CO_2}^2},$$

für die beiden folgenden

79) $$K = \frac{p_{N_2} p_{O_2}}{p_{NO}^2}, \quad = \frac{p_{H_2} p_{Cl_2}}{p_{HCl}^2}.$$

Ist γ der Dissociationsgrad, so haben wir für die beiden ersten Fälle

80) $$K = \frac{\gamma^2 \frac{\gamma}{2}}{(1-\gamma)^2} = \frac{\gamma^3}{2(1-\gamma)^2},$$

für die beiden anderen Fälle

81) $$K = \frac{\frac{\gamma}{2}\frac{\gamma}{2}}{(1-\gamma)^2} = \frac{\gamma^2}{4(1-\gamma)^2}.$$

Die Formeln werden bei Atmosphärendruck angewendet, wo erfahrungsmässig die Dissociation eine nur geringe ist. Sie gehen dann über in

82) $$K = \frac{\gamma^3}{2} \text{ bezw. } = \frac{\gamma^2}{4}.$$

Für Wasserdampf wird bei $\vartheta = 450$ angesetzt

$$(\beta_p)_{H_2O} = 8{,}02, \quad (\beta_p)_{H_2} = (\beta_p)_{O_2} = 6{,}9.$$

Zugleich ist

$\nu_{H_2} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{H_2O} = -2$, $\nu_{OO} = 2$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{CO_2} = -2$;

$\nu_{N_2} = 1$, $\nu_{O_2} = 1$, $\nu_{NO} = -2$, $\nu_{H_2} = 1$, $\nu_{Cl_2} = 1$, $\nu_{HCl} = -2$.

In den beiden ersten Fällen wird $\Sigma\nu = 1$, in den beiden letzten $\Sigma\nu = 0$.

Hiernach berechnet Herr Nernst $\Sigma\nu\beta$ zu 0,000 64[1]).

Für Q wird bei $\vartheta = 373$ der Werth 116 000 angegeben. Daraus folgt dann bei ϑ

$$Q = 114\,600 + 3{,}5\,\vartheta + 0{,}000\,64\,\vartheta^2, \quad Q_0 = 114\,600$$

und

$$3 \log \gamma = -\frac{25\,050}{\vartheta} + 1{,}75 \log \vartheta + 0{,}000\,13\,\vartheta + 0{,}1,$$

denn es ist nach der Zusammenstellung S. 1074

$$\mathfrak{C} = 2 \times 2{,}2 + 2{,}8 - 2 \times 3{,}7 = -0{,}2.$$

Aus dieser letzteren Formel wird für vorhandene Werthe des γ die Temperatur ϑ berechnet. Die Vergleichung mit den durch Beobachtung von Herrn Nernst und v. Wartenberg ermittelten Beträgen ergiebt:

---

[1]) statt 0,001 28?

$100\,\gamma$	ϑ		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,0189	1480	1473	+ 7
0,181	1802	1760	+ 42

Für Kohlensäure wird angesetzt bei $\vartheta = 473$

$$(g_p)_{CO_2} = 10{,}05, \quad (g_p)_{CO} = (g_p)_{O_2} = 6{,}9,$$

woraus folgt

$$\Sigma \nu \beta = -0{,}0031.$$

Sodann $Q = 136\,000$ bei $\vartheta = 290$, also $Q = 135\,300 + 3{,}5\,\vartheta - 0{,}0031\,\vartheta^2$ und

$$\log K = -\frac{29\,600}{\vartheta} + 1{,}75 \log \vartheta - 0{,}000\,67\,\vartheta + 3{,}6,$$

also

$$3 \log \gamma = -\frac{29\,600}{\vartheta} + 1{,}75 \log \vartheta - 0{,}000\,67\,\vartheta + 3{,}9,$$

indem $\Sigma \nu \mathfrak{C} = 2 \times 3{,}6 + 2{,}8 - 2 \times 3{,}2 = + 3{,}6$ ist.

Die Vergleichung mit den Beobachtungen der oben genannten Herren ergiebt:

$100\,\gamma$	ϑ		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,004 19	1300	1369	— 69
0,029	1478	1552	— 74

Ausserdem hat man bei $\vartheta = 290$ für $100\,\gamma$

	beob.	ber.
bei H_2O	$10^{-25,3}$	$10^{-25,31}$
„ CO_2	$10^{-29,0}$	$10^{-29,35}$

„Die Zahlen stimmen sehr gut überein; wahrscheinlich sind die rein thermochemisch berechneten Werthe bei niederen Temperaturen sogar genauer", sagt Herr Nernst.

Weniger gut ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Berechnung bei Stickoxyd. Da hier $\Sigma \nu = 0$ und $(g_p)_{NO}$ nur sehr wenig von $(g_p)_{O_2}$ oder $(g_p)_{N_2}$ verschieden ist, muss $\Sigma \nu \beta$ geringfügig sein. Herr Nernst findet diese Grösse gleich + 0,0004 und setzt für $\vartheta = 290$, $Q = 43\,200$, also allgemein $Q = 43\,163 + 0{,}0004\,\vartheta^2$.

Da zugleich $\Sigma \nu \mathfrak{C} = 2{,}6 + 2{,}8 - 7{,}4 = -2{,}0$ [1]) ist, so würde folgen

[1]) Herr Nernst hat + 2,0, was aber auf einem Druckfehler beruhen muss, wie die weiteren Zahlen darthun.

$$\log K = -\frac{9450}{\vartheta} + 0{,}000\,08\,\vartheta - 2{,}0.$$

Herr Nernst hat die Bildung des Stickoxyds aus atmosphärischer Luft beobachtet, es findet also nicht die Formel unter 79) Anwendung, sondern die

83) $$K = \frac{x^2}{\left(79{,}2 - \frac{x}{2}\right)\left(20{,}5 - \frac{x}{2}\right)},$$

wo x den Bruchtheil Stickoxyd bedeutet, der sich bei der betreffenden Temperatur bildet. Es wird dann

$$\log K = 2\log x - \log\left(79{,}2 - \frac{x}{2}\right) - \log\left(20{,}5 - \frac{x}{2}\right),$$

und da x sehr klein ist

$$\log K = 2\log x - \log 79{,}2 - \log 20{,}5 = 2\log x - 3{,}2.$$

Hiernach findet man:

x	ϑ		
	beobachtet	berechnet	Differenz
0,0037	1825	1624	+ 201
0,01	2205	1898	+ 307

Bei Chlorwasserstoff wird unmittelbar $(g_p)_{HCl} = (g_p)_{H_2} = (g_p)_{Cl_2}$ gesetzt. Damit fällt $\Sigma\nu\beta$ fort. Die Gleichung lautet hiernach mit $\Sigma\nu\mathfrak{C} = 2{,}2 + 3{,}0 - 6{,}0 = -0{,}8$

$$\log K = -\frac{44\,000}{4{,}571\,\vartheta} - 0{,}8,$$

und somit wäre

$$2\log\gamma = -\frac{9626}{\vartheta} - 0{,}8 + \log 4 = -\frac{9626}{\vartheta} - 0{,}19.$$

Nimmt man nicht den Dissociationsgrad γ, sondern das Druckverhältniss

84) $$\frac{p_{H_2}}{p_{HCl}} = \frac{p_{Cl}}{p_{HCl}} = x$$

als Variable, was von Herrn Nernst geschieht, so wird

$$\log_{10} x = -\frac{4813}{\vartheta} - 0{,}4.$$

Dieses Beispiel nun gehört unmittelbar zu dem Gegenstande, mit dem wir uns beschäftigen. Es ist nämlich die elektromotorische Kraft einer Chlorknallgaskette (S. 958)

85) $$P = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\log\frac{p'_{H_2}p'_{Cl_2}}{Kp'^2_{HCl}} = \frac{\overline{R}\vartheta}{2e}\log\frac{p'_{H_2}p'_{Cl_2}}{x^2p'^2_{HCl}},$$

p'_{H_2}, p'_{Cl_2} sind die Partialdrucke des Wasserstoffs und des Chlors an den Elektroden, p'_{HCl} bedeutet den Partialdruck der Salzsäure über der Lösung. Für eine sechsfach normale Salzsäure war bei einer Temperatur von 30°

$$p'_{HCl} = 0{,}52\text{ mm}, \quad p'_{H_2} = p'_{Cl_2} = 750\text{ mm}.$$

Demnach wird

$$P = 0{,}0601\left(log_{10}\frac{750}{0{,}52} + \frac{4813}{303} + 0{,}4\right) = 1{,}168\text{ Volt}.$$

Herr Dolezalek hatte 1,160 gefunden (S. 918), eine der berechneten fast gleiche Zahl.

Für Ammoniak hatte die Vergleichung der Berechnung mit den Beobachtungen des Herrn Haber zu sehr erheblichen Differenzen geführt. Die daraufhin von Herrn Nernst selbst über die Bildung des Ammoniaks unternommenen Untersuchungen erwiesen aber erheblich bessere Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Theorie [1]).

2. Wir nehmen weiter eine Flüssigkeit mit ihrem Dampfe und einen festen Körper mit seinem Dampfe. Wir haben für die Dampfdruckkurven

der Flüssigkeit

$$86)\quad log\,p = \frac{J}{R}\left(-\frac{r_0}{\vartheta} + 3{,}5\,log\,\vartheta + (\beta - \beta')\vartheta\right) + C' + log\,\overline{R},$$

des festen Körpers

$$87)\quad log\,\bar{p} = \frac{J}{R}\left(-\frac{f_0}{\vartheta} + 3{,}5\,log\,\vartheta + (\beta - \overline{\beta}')\vartheta\right) + C' + log\,\overline{R}.$$

Beim Schmelzpunkt des festen Körpers setzt Herr Nernst

$$88)\quad log\,p = log\,\bar{p},$$

und bekommt so für die Schmelztemperatur ϑ_0 die Gleichung

$$89)\quad \vartheta_0^2 = \frac{f_0 - r_0}{\beta' - \overline{\beta}'}.$$

Weiter wird nach 38) und 41) unter Fortlassung der Grösse $\frac{p}{p'}$, also bei im Verhältniss zum kritischen Druck geringen Drucken, angenommen

$$90)\quad r = r_0 + 3{,}5\,\vartheta + (\beta - \beta')\vartheta^2, \quad f = f_0 + 3{,}5\,\vartheta + (\beta - \overline{\beta}')\vartheta^2,$$

somit

$$91)\quad r - f = r_0 - f_0 - (\beta' - \overline{\beta}')\vartheta^2.$$

---

[1]) Nach Mittheilung des Herrn Nernst in der Versammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft, Mai 1907.

Da wir zugleich haben

92) $$\iota = \tau - \varphi,$$

woselbst ι die Schmelzwärme bedeutet, wird

93) $$\iota_{\vartheta_0} = \iota_0 - (\beta' - \bar{\beta}')\,\vartheta_0^2.$$

Damit geht die Gleichung 89) über in

94_1) $$\vartheta_0^2 = -\frac{\iota_{\vartheta_0}}{2\,(\beta' - \bar{\beta}')},$$

und zugleich erhält man

95) $$\iota_{\vartheta_0} = 2\,(\tau_0 - \varphi_0) = 2\,\iota_0.$$

Alle diese Gleichungen, auch die letzte, hat Herr Nernst ermittelt. Aber diese letzte Gleichung zeigt, dass sie nur eine sehr beschränkte Anwendung zulassen. Bei der Schmelztemperatur soll nach ihr die Schmelzwärme doppelt so gross sein, wie wenn die Schmelzung beim absoluten Nullpunkt erfolgt. Indessen giebt es nach 89) überhaupt nur eine Schmelztemperatur. Letzteres trifft bekanntlich nicht zu (Bd. 2, S. 236 ff.). Will man deshalb die Constanten τ_0, φ_0, β, $\bar{\beta}'$, ι_0 als noch vom Drucke abhängig ansehen, so würde auch das den Bestand der Gleichung 95) nicht rechtfertigen, denn ι_{ϑ_0} müsste zuletzt bei $\vartheta_0 = 0$ in ι_0 übergehen, nicht in $2\,\iota_0$, wie die Gleichung 95) verlangt. Zahlenmässig könnte die Gleichung bestehen bleiben, wenn mit fallenden ϑ_0 allmählich $\tau_0 = \varphi_0$ würde. Es müssten dann ι_{ϑ_0} und ι_0 beide gegen 0 convergiren. Aber nur zahlenmässig, begrifflich bliebe die Unzulässigkeit der Formel 95) bestehen.

Also darf man die Formeln in der That nur für geringe Drucke anwenden.

Herr Nernst giebt der Formel 94_1) noch eine andere Gestalt.

Nach der Gleichung unter 57) ist

96) $$g_v - g_v' = \alpha - \alpha' + 2\,\vartheta\,(\beta - \beta'),\quad g_v - \bar{g}_v' = \alpha - \bar{\alpha}' + 2\,\vartheta\,(\beta - \bar{\beta}').$$

Da α' und $\bar{\alpha}'$ einander gleich gesetzt werden, hat man bei der Schmelztemperatur

96′) $$g_v' - \bar{g}_v' = 2\,\vartheta_0\,(\beta' - \bar{\beta}'),$$

somit auch

94_2) $$\vartheta_0 = -\frac{\iota_{\vartheta_0}}{g_v' - \bar{g}_v'}.$$

Da ϑ_0 und $-\iota$ positive Grössen bedeuten, muss stets $g_v' > \bar{g}_v'$ sein. In der That ist auch die specifische Wärme der Flüssigkeiten grösser als diejenige der entsprechenden festen Substanzen (Bd. 2, S. 213). Wie Herr Nernst mittheilt, hat Herr Tammann die Formel 94_2) empirisch aufgestellt und sie in einzelnen Fällen bewahrheitet gefunden, in anderen Fällen jedoch scheint sie „völlig zu versagen“.

Macht man von den allgemeineren Gleichungen unter 38) Gebrauch, so gehen die Beziehungen 93), 94) über in

$$93') \qquad l_{\vartheta_0} = [l_0 - (\beta' - \overline{\beta}')\,\vartheta_0^2]\left(1 - \frac{p}{p'}\right),$$

$$94'_1) \qquad \vartheta_0^2 = -\frac{1}{1 - \frac{p}{p'}}\,\frac{l_{\vartheta_0}}{2(\beta' - \overline{\beta}')},$$

$$94'_2) \qquad \vartheta_0 = -\frac{1}{1 - \frac{p}{p'}}\,\frac{l_{\vartheta_0}}{g_v' - \overline{g}_v'}.$$

Die Gleichung 95) aber würde

$$95') \qquad l_{\vartheta_0} = 2\left(1 - \frac{p}{p'}\right) l_0.$$

Diese Gleichung könnte widerspruchslos auch im absoluten Nullpunkt der Temperatur bestehen, wenn der Druck p_0, bei welchem ein Körper in diesem Nullpunkt der Temperatur schmölze, gleich wäre

$$p_0 = \frac{1}{2}\,p'.$$

An eine solche Beziehung ist aber nicht zu denken [1]), angesichts der so ausserordentlich geringen Aenderung der Schmelztemperatur mit dem Druck und angesichts des Umstandes, dass ja die Schmelztemperatur mit wachsendem Druck fallen und steigen kann (Bd. 2, S. 236 ff.).

Endlich darf nicht unerwähnt bleiben, dass die Ausgangsgleichung 88) zur Berechnung der Schmelztemperatur nach dem Satze von Kirchhoff (Bd. 2, S. 259 f.) nicht genau sein kann, da über der festen Phase ein anderer Dampfdruck herrscht wie über der flüssigen bei gleicher Temperatur, wo also die feste Phase in die flüssige übergehen kann. Der Unterschied der Dampfdrucke wächst anscheinend mit fallender Temperatur, und es lässt sich nicht sagen, wie gross die Abweichung der Annahme unter 88) von den wirklichen Verhältnissen sein kann

Die Umwandlung zweier fester Modificationen eines Stoffes in einander, betrachtet Herr Nernst nach den gleichen Gesichtspunkten wie die Aenderung des Aggregatzustandes. Demnach blieben alle obigen Formeln bestehen, indem man nur β' auf die eine feste Phase, $\overline{\beta}'$ auf die andere modificirte feste Phase bezöge.

[1]) Die Gleichung 38) zeigt übrigens, dass $p_0 = 0$, sein müsste. Die Formeln haben eben kein so weites Anwendungsgebiet, worauf hinzuweisen doch wohl nicht ohne Nutzen ist.

Für eine beliebige Reaction zwischen lauter festen oder zwischen lauter flüssigen Substanzen setzt Herr Nernst (S. 1064)

97) $$Q = Q_0 + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta,$$

98) $$\frac{1}{J} W = Q_0 - \vartheta^2 \Sigma \nu \beta,$$

also für die Umwandlungstemperatur ϑ_0

99) $$\vartheta_0^2 = \frac{Q_0}{\Sigma \nu \beta},$$

was den früheren Gleichungen entspricht. Soll eine Umwandlung unerreichbar sein, so muss man haben

100) $$\Sigma \nu \beta = 0.$$

Das betraf alles Gleichgewichte in homogenen Systemen. Herr Nernst hat auch den Fall des Gleichgewichts in heterogenen Systemen untersucht. Die allgemeine Form der Reaction ist hier

$$\Sigma n a + \nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \cdots \longrightarrow \nu_1' A_1' + \nu_2' A_2' + \cdots$$

Die a sind Molekelngattungen, welche in festem oder flüssigem Zustande als „Bodenkörper" in steter Berührung mit dem System $A_1, A_2, \ldots$ stehen und sich mit den Molekelnzahlen n an der Reaction betheiligen. Dementsprechend setzt Herr Nernst

101) $$log\, K \overline{R} \vartheta = \frac{J}{\overline{R}} \Big(- \frac{Q_0}{\vartheta} + 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} \Sigma \nu \, log \vartheta + (\Sigma n b + \Sigma \nu \beta) \vartheta \Big) + \Sigma \nu (C' + log \overline{R}),$$

die b entsprechen den β und beziehen sich auf die Bodenkörper. Die Grösse $\Sigma n b + \Sigma \nu \beta$ bestimmt man in ganz derselben Weise wie früher (S. 1075) $\Sigma \nu \beta$. Es ist also

102) $$\Sigma n b + \Sigma \nu \beta = \frac{\Sigma n \mathfrak{g} + \Sigma \nu \mathfrak{g}_p - 3{,}5 \Sigma \nu}{2 \vartheta},$$

die $\mathfrak{g}$ sind die molecularen specifischen Wärmen der Bodenkörper.

Herr Nernst hat nach diesen Formeln mehrere Beispiele berechnet. In allen Fällen ist $K \overline{R} \vartheta = p$, also

103) $$log\, p = \frac{J}{\overline{R}} \Big(- \frac{Q_0}{\vartheta} + 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} \Sigma \nu \, log \vartheta + (\Sigma n b + \Sigma \nu \beta) \vartheta \Big) + \Sigma \nu (C' + log \overline{R}),$$

oder wegen

104) $$Q = Q_0 + 3{,}5 \vartheta + \vartheta^2 \Sigma \nu \beta,$$

105) $$log\, p = \frac{J}{\overline{R}} \Big(- \frac{Q - 3{,}5 \vartheta - \vartheta^2 \Sigma \nu \beta}{\vartheta} + 1{,}75 \frac{\overline{R}}{J} \Sigma \nu \, log \vartheta + (\Sigma n b + \Sigma \nu \beta) \vartheta \Big) + \Sigma \nu (C' + log \overline{R}).$$

Rechnet man mit Atmosphären als Einheit des Druckes, so ist bei Atmosphärendruck

$$106) \qquad \frac{J}{\overline{R}}\frac{Q}{\vartheta} = \frac{J}{\overline{R}}\left(3{,}5 + \vartheta\,\Sigma\nu\beta + 1{,}75\,\frac{\overline{R}}{J}\,\Sigma\nu\log\vartheta + (\Sigma n b + \Sigma\nu\beta)\vartheta\right) + \Sigma\nu(C' + \log\overline{R}).$$

Chlorammonium dissociirt sich in Salzsäure und Ammoniak, beide senken sich und bilden wieder Chlorammonium. Aus der obigen Formel berechnet Herr Nernst für diesen Fall die Grösse $\frac{Q}{\vartheta}$ bei $\vartheta = 290$ gleich 33,2, bei $\vartheta = 358$ gleich 32,9, also wesentlich den gleichen Werth. Er führt nun an, dass Herr Forcrand bei anderen Metallchlorid-Ammoniak-Verbindungen, folgende Ergebnisse erlangt habe:

$$ZnCl_2 + 6NH_3 : \vartheta = 332,\ Q = 11000,\ \frac{Q}{\vartheta} = 33{,}13$$

$$CaCl_2 + 4NH_3 : \vartheta = 315,\ Q = 10290,\ \frac{Q}{\vartheta} = 32{,}66$$

$$2AgCl + 3NH_3 : \vartheta = 341,\ Q = 11580,\ \frac{Q}{\vartheta} = 33{,}96$$

$$PdCl_2 + 4NH_3 : \vartheta = 483,\ Q = 15560,\ \frac{Q}{\vartheta} = 32{,}22$$

$$LiCl + 2NH_3 : \vartheta = 367,\ Q = 11600,\ \frac{Q}{\vartheta} = 31{,}61$$

$$CuCl_2 + 6NH_3 : \vartheta = 363,\ Q = 11150,\ \frac{Q}{\vartheta} = 30{,}72$$

Die Zahlen für $\frac{Q}{\vartheta}$ sind wenig von einander verschieden, im Mittel geben sie 32,38 für $\vartheta = 367$, also auffallend mit der oben für Chlorammonium berechneten übereinstimmend.

In ähnlicher Weise berechnet er mit der Näherungsformel

$$107) \qquad \log p = -\frac{Q}{4{,}571\,\vartheta} + 1{,}75\,\log\vartheta + 3{,}2$$

als Dissociationstemperatur des Calciumcarbonats bei Atmosphärendruck, indem $Q = 42500$ genommen wird, $\vartheta = 1091$, während Herr Le Chatelier 1100 und Herr Brill 1098 gefunden hatten.

In der zweiten Arbeit, die Herr Nernst[1]) über diesen Gegenstand verfasst hat, führt er die Berechnungen besonders für condensirte Systeme — feste und hinlänglich weit vom kritischen Zustand ferne

[1]) Vergl. S. 1059, Anmerkung.

flüssige Phasen — und gewinnt dadurch für seine Theorie eine neue Wendung. Für solche Systeme ist [S. 1064, Gl. 29_1) u. 29_2)]

$$U = JQ,$$

also wäre Gleichung 12') zu schreiben

108) $$W - JQ = \vartheta \frac{\partial W}{\partial \vartheta}.$$

Er setzt dann, wie früher die Grösse Q, jetzt die Grösse U als algebraische Function der Temperatur an. Dadurch gewinnt er den Vortheil, nur dieser Hauptgleichung zu bedürfen, während in dem ersten Verfahren auch die Planck-van't Hoff'sche Beziehung erforderlich war, deren Geltungsbereich beschränkt ist. Nehmen wir also für eine Phase an

109) $$Q = Q_0 + \alpha\vartheta + \beta\vartheta^2 + \gamma\vartheta^3 + \delta\vartheta^4 + \cdots,$$

so wird

110) $$\frac{1}{J} W = Q_0 + a\vartheta - \alpha\vartheta \log\vartheta - \beta\vartheta^2 - \frac{\gamma}{2}\vartheta^3 - \frac{\delta}{3}\vartheta^4 - \cdots,$$

worin a eine willkürliche Constante bedeutet.

Nun soll wieder, da $U = JQ$ ist

111) $$J\left(\frac{\partial Q}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0} = \left(\frac{\partial W}{\partial \vartheta}\right)_{\vartheta=0}$$

sein. Daraus folgt

$$(\alpha + 2\beta\vartheta + 3\gamma\vartheta^2 + 4\delta\vartheta^3 + \cdots)_{\vartheta=0}$$
$$= \left(a - \alpha - \alpha \log\vartheta - 2\beta\vartheta - \frac{3}{2}\gamma\vartheta^2 - \frac{4}{3}\delta\vartheta^3 - \cdots\right)_{\vartheta=0},$$

somit

112) $$a = 0, \qquad \alpha = 0.$$

Demnach haben wir anzusetzen

113) $$\begin{cases} Q = Q_0 + \beta\vartheta^2 + \gamma\vartheta^3 + \cdots \\ \frac{1}{J} W = Q_0 - \beta\vartheta^2 - \frac{\gamma}{2}\vartheta^3 - \cdots \end{cases}$$

Hätte man wie früher $\gamma = 0$ angesetzt, so wäre

114) $$\begin{cases} Q = Q_0 + \beta\vartheta^2 \\ \frac{1}{J} W = Q_0 - \beta\vartheta^2, \end{cases}$$

welche Gleichungen den Gleichungen unter 97) und 98) entsprechen.

Sie führen bei zwei Stoffen, die sich in einander umwandeln, zu der Beziehung [vergl. Formel 57)]:

115) $$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = 2\beta\vartheta = c_2 - c_1,$$

woselbst c_2, c_1 die specifischen Wärmen dieser Stoffe sind.

Die Gleichungen gelten für reine Substanzen, das heisst für Substanzen, die während der Umsetzungen ihre innere Art nicht ändern,

sondern nur in einander übergehen, wie Eis in Wasser, die verschiedenen Modificationen des Schwefels in einander, kryohydratische Lösungen in ihre Erstarrungsproducte u. s. f.

Die Darstellung unter 114) wird auf die Untersuchungen des Herrn Brönstedt[1]) über die Umwandlung des prismatischen Schwefels in octaëdrischen Schwefel angewandt. Bei $\vartheta = 273$ findet letzterer für die Umwandlungswärme Q[2]) $= 2{,}40$ Grammcalorien für je 1 g Schwefel. Herr Tammann hatte bei der Umwandlungstemperatur selbst, bei $\vartheta_0 = 273 + 95{,}4 = 368{,}4$ ermittelt, $Q = 3{,}12$. Demnach wäre nach Gleichung 115)

$$\beta = \frac{0{,}72}{95{,}4 \times 641{,}4} = 0{,}0000118.$$

Bei 56° ergäbe sich hieraus

$$2\beta\vartheta = 0{,}0077.$$

Nach Regnault ist bei dieser Temperatur

$$c_2 - c_1 = 0{,}1844 - 0{,}1764 = 0{,}0080,$$

was mit der obigen Zahl ganz gut übereinkommt. Es wird

$$Q = 1{,}55 + 1{,}14 \times 10^{-5}\,\vartheta^2$$

angesetzt. Gleichung 114) giebt dann

$$\frac{1}{J} W = 1{,}55 - 1{,}14 \times 10^{-5}\,\vartheta^2.$$

Durch Löslichkeitsuntersuchungen hat Herr Brönstedt gerade diese Grösse ermittelt. Folgende Zusammenstellung enthält die beobachteten mit den nach der letzten Formel berechneten Zahlen.

ϑ	$\frac{1}{J} W'$ (+gewonnene Umwandlungsarbeit, −verlorene) $= -\frac{1}{J} W$				
	Beobachtet	Berechnet		Differenz	
		nach Nernst	nach Brönstedt	nach Nernst	nach Brönstedt
273	+ 0,718	+ 0,700	+ 0,710	+ 0,018	+ 0,008
288,5	+ 0,639	+ 0,601	+ 0,601	+ 0,038	+ 0,038
291,6	+ 0,629	+ 0,581	+ 0,588	+ 0,048	+ 0,041
298,3	+ 0,569	+ 0,536	+ 0,533	+ 0,033	+ 0,036
368,4	0	+ 0,003	0	− 0,003	0
373,0	− 0,040	− 0,036	− 0,040	− 0,004	0
383,0	− 0,129	− 0,121	− 0,130	− 0,008	+ 0,001
393,0	− 0,208	− 0,211	− 0,222	+ 0,003	+ 0,014
403,0	− 0,288	− 0,302	− 0,316	+ 0,014	+ 0,028
413,0	− 0,365	− 0,394	− 0,411	+ 0,029	+ 0,046
423,0	− 0,440	− 0,490	− 0,509	+ 0,050	+ 0,069

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 55, 371 (1906). — [2]) Wenn octaëdrischer Schwefel in prismatischen übergeht, wird Wärme absorbirt.

Mit der Berechnung nach Herrn Brönstedt hat es folgende Bewandtniss. Der Genannte geht, wie Herr Nernst, von der Gleichung unter 108) aus, die er in 115) umwandelt. Da nach Gleichung 108) auch ist

$$116_1) \qquad \vartheta \frac{\partial^2 W}{\partial \vartheta^2} = -J \frac{\partial Q}{\partial \vartheta},$$

so folgt

$$116_2) \qquad \frac{\partial^2 W}{\partial \vartheta^2} = -\frac{J(c_2 - c_1)}{\vartheta},$$

woraus sich, wenn $c_2 - c_1$ als von ϑ unabhängig angesehen und mit W' eine gewonnene Arbeit bezeichnet wird,

$$117) \qquad \frac{1}{J} \frac{\partial W'}{\partial \vartheta} = (c_2 - c_1) \log \vartheta + Const.$$

ergiebt.

Bei der Umwandlungstemperatur ϑ_0 ist

$$118) \qquad W' = 0, \text{ somit } \frac{\partial W'}{\partial \vartheta} = \frac{J Q_0}{\vartheta_0}.$$

Dadurch bestimmt sich die Integrationsconstante und man bekommt

$$119) \qquad \frac{1}{J} \frac{\partial W'}{\partial \vartheta} = \frac{Q_0}{\vartheta_0} + (c_2 - c_1) \log \frac{\vartheta}{\vartheta_0}.$$

Führt man diesen Werth und $Q = Q_0 + (c_2 - c_1)(\vartheta - \vartheta_0)$ in Gleichung 108) ein, so wird also

$$120) \qquad \frac{1}{J} W' = Q_0 \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\vartheta_0} + (c_2 - c_1) \left(\vartheta \log \frac{\vartheta}{\vartheta_0} - (\vartheta - \vartheta_0) \right).$$

Das ist die Gleichung, nach der Herr Brönstedt seine Zahlen gerechnet hat. Sie giebt die Beobachtungen nicht ganz so gut wieder, wie die Nernst'sche einfachere Formel, hat aber freilich vor dieser den Vorzug der unmittelbareren Ableitung aus der Thermodynamik. Im Uebrigen sieht man, dass beide Formeln wesentlich nach einer Richtung liegende Differenzen hinterlassen und dass die Differenzen erst fallen und dann nach einer Richtung hin wachsen. Mit den gegebenen einfachen Formeln kann man diesen Gang nicht fortschaffen. Herr Brönstedt hat darum seine Formel auch verallgemeinert, indem er $c_2 - c_1$ als lineare Function der Temperatur annahm,

$$c_2 - c_1 = \lambda + \mu \vartheta.$$

Die Gleichung 120) geht dann über in

$$121) \qquad \frac{1}{J} W' = Q_0 \frac{\vartheta - \vartheta_0}{\vartheta_0} + \lambda \left(\vartheta \log \frac{\vartheta}{\vartheta_0} - (\vartheta - \vartheta_0) \right) + \frac{\mu}{2} \left(\vartheta^2 - \vartheta_0^2 - 2 \vartheta \vartheta_0 \log \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right).$$

Bei Herrn Nernst's Ableitung müsste man von den allgemeineren Formeln unter 113) Gebrauch machen, dann wäre

122) $$\frac{\partial Q}{\partial \vartheta} = 2\beta\vartheta + 3\gamma\vartheta^2,$$

123) $$\frac{1}{J} W = Q_0 - \beta\vartheta^2 - \frac{\gamma}{2}\vartheta^3.$$

In beiden Fällen hätte man unbekannte Grössen zur Verfügung, um die Formeln den Beobachtungen anzupassen. Es genügt, darauf hinzuweisen.

Ein zweites Beispiel des Herrn Nernst betrifft die Bildung krystallwasserhaltiger Salze.

Es wird angenommen, dass der Vorgang so behandelt werden darf, als wenn Salz und Eis mit einander in Berührung gemischt sind und das Salz das Eis als Krystallwasser aufnimmt. Es ändert sich also die Concentration des Eises und damit sein Dampfdruck. Ist p_0 der Dampfdruck über dem Eise, wenn das Salz in bestimmter Hydratation sich befindet, p der Dampfdruck über dem Gemisch, wenn die Hydratation um eine Molekel Wasser zugenommen hat, so beträgt die Arbeit bei Zunahme des Krystallwassers um n Molekeln, indem die freie Energie des Dampfraumes um diesen Betrag sich ändert,

124) $$W = n\bar{R}\vartheta \log \frac{p_0}{p}.$$

Ist alles Eis in Krystallwasser übergegangen, so bedeutet p den Dampfdruck über dem erhöhten Hydrat.

Betrachtet wird der Uebergang

$$ZnSO_4,\ H_2O + 5\,H_2O = ZnSO_4,\ 6\,H_2O,$$

also mit $n = 5$.

Bei $\vartheta = 290$ ist nach Herrn Frowein $\log p = 0{,}8515$; p_0 der Dampfdruck des Eises bei gleicher Temperatur, 17° C., kann selbstverständlich nur durch Extrapolation gewonnen werden.

Aus einer Formel des Herrn Scheel wird $\log p_0 = 1{,}2276$ entnommen. Damit ergiebt sich $\frac{1}{J} W = 2493$, bei $\vartheta = 290$. Andererseits ist Q gleich der Bildungswärme des Hydrats abzüglich der Schmelzwärme des Eises, da das Eis als Wasser in das Salz eintritt. Nach Thomsen wird für die erstere Molecularwärme angesetzt 10790, für die letztere $5 \times 1597 = 7985$ (die Zahl 1597 soll die durch Extrapolation gewonnene Molecular-Schmelzwärme des Eises bei 17° C. sein). Hiernach wird zu Folge der Gleichungen 114), das

$$Q_0 = \frac{Q + \frac{1}{J} W}{2} = \frac{2493 + 2805}{2} = 2649$$

und

$$\beta = \frac{2805 - 2649}{(290)^2} = 1{,}9 \times 10^{-3},$$

somit

$$Q = 2649 + 1{,}9 \times 10^{-3}\,\vartheta^2,\ \frac{1}{J}W = 2649 - 1{,}9 \times 10^{-3}\,\vartheta^2.$$

Aus der Gleichung für Q folgt

$$\frac{dQ}{d\vartheta} = 3{,}8 \times 10^{-3}\,\vartheta.$$

Es wäre also bei Zimmertemperatur

$$c_2 - c_1 = 3{,}8 \times 10^{-3} \times 290 = 1{,}10.$$

c_1 ist die Molecularwärme des reinen Eises und (Bd. 2, S. 213) gleich $0{,}5 \times 18 = 9$. Es ergiebt sich also die Zunahme der Molecularwärme c_2 des $ZnSO_4$ für je eine Molekel Wasser zu 10,1. Herrn Fittig's Versuche hatten beim Uebergang von $ZnSO_4, 7H_2O$ zu $ZnSO_4$ den Werth 65 ergeben, für ein Molekel H_2O also 9,3.

Was nun die Berechnung der elektromotorischen Kräfte nach seiner Theorie anbetrifft, wofür ein Beispiel nach den Dampfdruckformeln schon gegeben ist, so sagt Herr Nernst hinsichtlich der Anwendung der Formeln für condensierte Systeme hierüber Folgendes:

„Im Sinne unserer neuen Hypothese würde sich also die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente in folgender Weise allgemein berechnen lassen. Man denkt sich die betreffende galvanische Combination so variirt, nöthigenfalls unter Benutzung von Eis als Bodenkörper, dass in der Reactionsgleichung des stromliefernden Processes nur in reinem Zustande [keine Gemische oder Lösungen[1])] befindliche Substanzen vorkommen. Bei Kenntniss der thermochemischen Daten und der specifischen Wärme lassen sich dann die Coefficienten Q_0, β, γ berechnen, wodurch dann gleichzeitig W und damit die elektromotorische Kraft (sc. in dem herbeigeführten besonderen Zustande) gegeben ist. Durch Anwendung der bekannten Gesetze über die Aenderung der elektromotorischen Kraft mit der Concentration, speciell bei verdünnten Lösungen der sogenannten osmotischen Theorie der Stromerzeugung, lassen sich dann die elektromotorischen Kräfte bei beliebigen Concentrationen berechnen."

Man sieht, der Unterschied dieser Methode mit condensirten Systemen gegen die frühere mit Dämpfen besteht darin, dass hier die Kraft für einen bestimmten Zustand (im Allgemeinen den kryohydratischen) des Elements aus den Formeln der Theorie berechnet und dann mit Hilfe der allgemeinen Gleichungen für die elektromotorischen Kräfte auf beliebige andere Verhältnisse umgerechnet wird. Dort dagegen wurde der Zustand bestimmt, in dem die elektromotorische Kraft

[1]) Wie das zu verstehen, ist S. 1085 angegeben, Gemische und Lösungen sind zulässig, sie müssen sich aber wie einfache Körper verhalten.

einen bestimmten Werth, Null, hat, der des chemischen Gleichgewichts, und dann abermals mit den Gleichungen für die Stromerzeugung die Kraft für andere Zustände ermittelt.

Noch ist die Theorie zu neu, um ihre ganze Tragweite übersehen zu können und noch fehlt es an dem Erfahrungsmaterial gerade in der zweiten Anwendung, die Herr Nernst ihr gegeben hat. Schloss sie sich in ihrer ersten Bearbeitung an Verfahren an, die zuerst Gustav Kirchhof in die Thermodynamik eingeführt hat, und die dann Helmholtz mit so ausserordentlichem Erfolge gerade auf dem uns beschäftigenden Gebiete angewendet hat, so bietet sie in der zweiten Gestalt ganz neue Gesichtspunkte für die Berechnung und weist die Untersuchung in neue Bahnen.

106. Polarisation.

Während sich im Innern eines Elektrolyts bei der Stromleitung, abgesehen von secundären Vorgängen, nur Aenderungen der Concentration vollziehen, treten an den Elektroden unter allen Umständen besondere Aenderungen als Hauptvorgänge auf. Diese Aenderungen können von dreierlei Art sein.

Im einfachsten Falle beeinflussen sie weder die Substanz der Elektroden noch ihre Oberfläche. Die Elektroden nehmen dann lediglich an Substanz zu oder ab, indem die an ihnen abgeschiedenen Ionen von der Art der Molekeln ihrer Substanz selbst sind, oder indem sie durch Einwirkung dieser Ionen aufgelöst werden. Solche Elektroden sind die bis jetzt immer vorausgesetzten unpolarisirbaren Elektroden.

Im zweiten Falle können die Elektroden in ihrer Substanz selbst unverändert bleiben, aber an ihrer Oberfläche Veränderungen erfahren, indem sich dort Ionen anderer Art, als ihre Substanz ist, niederschlagen. So, wenn etwa Platinelektroden Verwendung finden und an ihnen ein anderes Metall als Platin sich abscheidet, oder wenn Gase an ihnen sich ablagern und auf der Oberfläche eine Schicht bilden.

Im dritten Falle endlich können die den Elektroden substanzfremden Ionen in das Innere dieser Elektroden dringen und mit ihnen Amalgame oder Legirungen bilden, oder sie mit Gasen durchtränken.

Offenbar gehören die beiden letzten Fälle zusammen, denn in beiden Fällen ist der Zustand der Elektroden an der Berührungsstelle mit dem Elektrolyt gegen den ursprünglichen Zustand verändert. Wir nennen solche Elektroden galvanisch polarisirte und den Vorgang ihrer Veränderung galvanische Polarisation.

Polarisirte Elektroden können wie Elektroden einer Art wirken oder wie gemischte Elektroden, das erstere tritt ein im zweiten Falle, das andere im dritten. Eine Platinkathode, an der sich Kupfer abscheidet, wirkt zuletzt wie eine Kupferkathode, eine Quecksilberkathode, in der sich Natriumionen lösen, giebt eine gemischte Elektrode. Da

nun vom Zustande der Elektrode die elektromotorische Kraft gegen das Elektrolyt abhängt, so folgt, dass bei polarisirbaren Elektroden diese Kraft mit dem Gange des Stromes sich stetig ändert, bis die betreffende Elektrode eine Beschaffenheit angenommen hat, in der sie verharrt. Schlägt sich also auf einer Platinkathode Kupfer nieder, so wirkt die Kathode nur im ersten Moment als eine Platinkathode. Dann beginnt das niedergeschlagene Kupfer seine elektromotorische Wirksamkeit mit derjenigen des Platins zu vereinigen; wir haben eine gemischte Elektrode. In dem Maasse, wie sich das Platin mehr und mehr mit Kupfer überzieht, waltet dieses mehr und mehr vor. Und zuletzt, wenn die ganze mit dem Elektrolyt in Berührung stehende Oberfläche sich mit Kupfer überzogen hat, ist für die elektromotorische Wirksamkeit gegen das Elektrolyt nur noch das Kupfer entscheidend, das Platin ist ausgeschaltet, hinter dem Kupfer gegen das Elektrolyt verborgen. Und nun treten constante Verhältnisse ein, denn weiter sich niederschlagendes Kupfer fügt eben nur Kupfer zu Kupfer und ändert nichts an der Art der mit dem Elektrolyt sich berührenden Substanz.

Nehmen wir als zweites Beispiel eine Quecksilberkathode in wässeriger Natriumhydroxydlösung, so wird das Natrium nach der Abscheidung sich in dem Quecksilber lösen, mit ihm ein Amalgam bilden. Die Kathode nimmt mehr die Eigenschaft einer Natrium-Amalgamkathode an. Das geht so lange, als Natrium sich noch in dem Quecksilber zu lösen vermag. Ist das Quecksilber an diesem Metall gesättigt, so treten constante Verhältnisse ein, indem alles weiter sich abscheidende Natrium mit dem Lösungswasser sich zu Natriumhydroxyd umsetzt. Ganz analog sind die Verhältnisse bei der Abscheidung von Gasen an den Elektroden. Bleiben sie auf der Oberfläche, so tritt Constanz ein, sobald ihre Schicht die Elektrode im Elektrolyt ganz bedeckt. Dringen sie in die Substanz der Elektroden ein, so kommt es auf die Aufnahmefähigkeit dieser Substanz an diesen Gasen an.

Man sieht aber, dass die Verhältnisse ziemlich complicirt sind. Eine Elektrode kann zuerst wie eine gemischte Elektrode wirken, solange sie die entladenen Ionen in sich löst, und zuletzt wie eine einfache, wenn nach Erschöpfung ihrer Aufnahmefähigkeit, diese Ionen weiterhin sich auf ihrer Oberfläche ausbreiten. Auch hängt vieles von äusseren Eingriffen ab. Gase zum Beispiel kann man durch Rühren der Lösung und Erschüttern der Elektroden zwingen, die letzteren zu verlassen. Davon und überhaupt von der Depolarisirung sprechen wir später.

Im Ganzen ergiebt sich jedoch, dass jede polarisirbare Elektrode zuerst oder dauernd wie eine gemischte Elektrode wirken kann, und zuletzt und dauernd wie eine einfache Elektrode anderer Art als die ursprüngliche Elektrode.

Der Betrag, um den sich die elektromotorische Kraft einer Elektrode gegen ein Elektrolyt durch die eben geschilderten Vorgänge ändert,

heisst die elektromotorische Kraft der Polarisation oder auch einfacher die Polarisation. Dieser Betrag wächst also mit Beginn des Stromes an und strebt in den praktischen Fällen einem Endwerth zu, der als Maximum der Polarisation bezeichnet wird.

Und nun leuchtet auch der Hauptsatz in der Theorie der Polarisation ein, dass nämlich in jedem Moment die elektromotorische Kraft einer polarisirten Elektrode gleich ist der elektromotorischen Kraft, die dieser Elektrode in Folge ihrer augenblicklichen Beschaffenheit gegen das Elektrolyt zukommt. Die Polarisation ist gleich der ursprünglichen elektromotorischen Kraft abzüglich dieser neuen elektromotorischen Kraft. Die augenblickliche elektromotorische Kraft ist gleich der ursprünglichen elektromotorischen Kraft abzüglich der Polarisation.

Dieser Satz ist schon sehr lange bekannt und leuchtet eigentlich von selbst ein. Gleichwohl wollen wir ihn noch an der Helmholtz'schen Lehre von der freien Energie untersuchen.

a) Theorie der Polarisation.

Wir gehen von demjenigen Falle der Polarisation aus, in welchem Auflösung der sich abscheidenden Ionen in die Substanz der Elektrode erfolgt. Wir können dann von einer Concentration der Ionen auch in der Elektrode sprechen und die Aenderung der freien Energie der Elektrode in der gleichen Weise darstellen, wie diejenige der freien Energie im Elektrolyt. Wir haben daher

für das Elektrolyt mit Bezug auf das betreffende Ion, dessen Concentration daselbst c sein soll,

1) $$F_e = \vartheta\,(\bar{R}\,\log c - \psi),$$

für die Elektrode, wenn für sie die betreffenden Grössen mit dem Index m ausgezeichnet werden,

2) $$F_m = \vartheta\,(\bar{R}\,\log c_m - \psi_m).$$

Also wird die Potentialdifferenz der Elektrode gegen das Elektrolyt, wie früher (S. 905) entwickelt,

3 a) $$P = \frac{\bar{R}\,\vartheta}{\varepsilon\,e}\left(\log c_m - \log c + \frac{\psi - \psi_m}{\bar{R}}\right).$$

Vor Beginn der Polarisation ist die gleiche Potentialdifferenz

4) $$P_0 = \frac{R\,\vartheta}{\varepsilon\,e}\left(-\log c_0 + \frac{\psi - \psi_m}{\bar{R}}\right).$$

Demnach wäre

5) $$P_0 - P = \frac{\bar{R}\,\vartheta}{\varepsilon\,e}\,\log\frac{c}{c_m\,c_0} = \Pi.$$

Und das gäbe die elektromotorische Kraft der Polarisation in jedem Moment. Wenn c_m das Maximum erreicht hat, das es unter den gegebenen Umständen nur zu erreichen vermag, ist Π auf den höchsten Werth gestiegen, der in den praktisch wichtigen Fällen auch der Endwerth ist.

Findet keine Auflösung der abgeschiedenen Ionen statt, sondern nur Auflagerung an der Oberfläche, so lässt sich schwer sagen, wie die Rechnung zu führen sein möchte. Wir müssen annehmen, dass die Elektrode sich zwar sogleich mit einer Schicht des abgeschiedenen Ion bedeckt, dass aber, solange diese Schicht eine gewisse Dicke nicht überschritten hat, ihre Substanz noch durch diese Schicht hindurch wirkt. Dann sind die Verhältnisse von denen des ersten Falles im Wesen nicht verschieden und die Formel 5) kann auch hier zutreffen. Im Grenzfalle, wenn die Schicht so dick geworden ist, dass die Substanz der Elektrode nicht mehr durch sie zu wirken vermag, ist dann $c_m = 1$. Allein es ist dann ψ_m nicht mehr die der Elektrode in ihrem ursprünglichen Zustande angehörige Function, sondern die dem Niederschlage zuzuschreibende, denn jene Elektrode kommt gar nicht mehr in Frage.

Da auch, wenn Auflösung der Ionen in die Substanz der Elektrode stattfindet, das ψ_m sich mehr und mehr dem ψ_m des aufgelösten Stoffes nähern muss, schreiben wir nunmehr allgemein

4 a) $$P_0 = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(-\log c_0 + \frac{\psi - \psi_m^{(0)}}{\overline{R}}\right).$$

5 a) $$P_0 - P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log\frac{c}{c_m c_0} - \frac{\psi_m^{(0)} - \psi_m}{\overline{R}}\right) = \Pi$$

und für $c_m = 1$

6 a) $$P_0 - P = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}\left(\log\frac{c}{c_0} - \frac{\psi_m^{(0)} - \psi_m}{\overline{R}}\right) = \Pi_M.$$

Für die zweite Elektrode unterscheiden wir die Grössen durch Accente und haben entsprechend

3 b) $$P' = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(\log c'_m - \log c' + \frac{\psi' - \psi'_m}{\overline{R}}\right),$$

4 b) $$P'_0 = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(-\log c'_0 + \frac{\psi' - \psi'^{(0)}_m}{\overline{R}}\right),$$

5 b) $$P'_0 - P' = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(\log\frac{c'}{c'_m c'_0} - \frac{\psi'^{(0)}_m - \psi'_m}{\overline{R}}\right) = \Pi',$$

und für $c'_m = 1$

6b) $$P_0' - P' = -\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon' e}\left(log\frac{c'}{c_0'} - \frac{\psi_m'^{(0)} - \psi_m'}{\overline{R}}\right) = \Pi_M'.$$

Sind die beiden Combinationen zum Element geschlossen, so wird, indem man

7) $$P_0' + P_0 = E_0, \quad P' + P = E,$$

8) $$\Pi' + \Pi = \mathfrak{P}$$

setzt,

9) $$E_0 - E = \mathfrak{P}$$

$$= \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon'} log\frac{c'}{c_m' c_0'} - \frac{1}{\varepsilon} log\frac{c}{c_m c_0} - \frac{\psi_m'^{(0)} - \psi_m^{(0)} - \psi_m' + \psi_m}{\overline{R}}\right).$$

Das giebt die Polarisation der ganzen Zelle.

Wenn die ursprünglichen Elektroden von gleichem Stoffe sind, wird

10) $$E_0 - E = \mathfrak{P} = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon'} log\frac{c'}{c_m' c_0'} - \frac{1}{\varepsilon} log\frac{c}{c_m c_0} + \frac{\psi_m' - \psi_m}{\overline{R}}\right),$$

also von der Art dieses Stoffes nur so weit abhängig, als c_m', c_m sich dadurch bestimmen.

Im Uebrigen hängt alles ab von den in den Formeln vertretenen Concentrationen und man sieht, dass, abgesehen von Diffusion, die Kraft der Polarisation an einer Elektrode gleich ist der Kraft eines Concentrationselementes mit den Concentrationen des Elektrolyts c und $c_m c_0$ und mit Elektroden, deren freie Energien $\psi_m^{(0)}$ und ψ_m sind. Im stationären Zustande können jene Concentrationen gleich den Ausgangs- und Endconcentrationen sein. In gewissen Fällen können auch beide Elektroden des Vergleichsconcentrationselementes gleich werden, und zwar von der Art der Substanz der Elektrode, um die es sich handelt. Diese Vergleichung der Polarisation mit der Kraft eines Concentrationselementes ist nicht ohne Interesse.

Die Gleichungen für die elektromotorische Kraft der Polarisation bleiben auch bestehen, wenn zu den eigenen Kräften der Combination noch eine äussere elektromotorische Kraft hinzukommt, denn es ändern sich dann die Grössen P_0 und P um den gleichen Betrag. Wir können also unter P_0 und P irgend welche Kräfte verstehen, welche an einer Elektrode zu Beginn der Polarisation und im betrachteten Zeitpunkt des Vorganges herrschen. Und so wäre die Polarisationsformel nur von der Differenz dieser Kräfte abhängig, wenn nicht die Concentrationen durch die Höhe jeder der Kräfte bestimmt würden, was aber eben der Fall ist.

Wir schreiben jetzt die Gleichungen 5a) und 5b) in der Form

11) $$P_0 - \Pi = P, \quad P_0' - \Pi' = P'.$$

Zugleich rechnen wir alle Potentialdifferenzen positiv nach der einen Richtung, negativ nach der entgegengesetzten. Demnach wäre

12) $$P_0 + P_0' - (\Pi + \Pi') = P + P',$$

die momentane elektromotorische Kraft der Zersetzungszelle und entsprechend der Beziehung 10) hätten wir

13) $$E_0 - \mathfrak{P} = E.$$

b) Abscheidungs- und Zersetzungsspannung.

Die Polarisationen der beiden Elektroden können sich ganz verschieden verhalten. Wir nehmen erst an, dass nur eine der beiden Elektroden polarisirbar sei, die andere unpolarisirbar, etwa wie in der Kette

$$Pt \,|\, CuSO_4 \,|\, H_2SO_4 \,|\, Hg_2SO_4, Hg,$$

wo die linke Elektrode mit Pt polarisirbar, die rechte nicht polarisirbar ist. Dann entspricht $\mathfrak{P}$ der Grösse Π oder Π'. Wir wählen die erste Bezeichnung und haben

1) $$E_0 - \Pi = E.$$

Setzt der Strom ein, so beginnt Π von Null an zu wachsen, E dementsprechend abzunehmen; die Stromstärke fällt also bei constantem E_0 stetig. Strebt die Polarisation keinem bestimmten Endwerthe zu, so muss Π weiter bis zum Betrage von E_0 ansteigen, E also bis auf Null sinken und zuletzt der Strom aufhören. Vergrössern wir nunmehr E_0, so beginnt der Strom wieder zu fliessen; seine Stärke nimmt aber wiederum ab, bis Π den neuen Betrag von E_0 erreicht hat. So kann das Spiel beliebig fortgesetzt werden, unter Umständen bis das ganze Elektrolyt verbraucht ist, ohne dass man zu einem dauernden Strome gelangt.

Wenn jedoch die Polarisation nur bis zu einem Höchstbetrage anzusteigen vermag, so wird E auch nur bis zu einem Geringstbetrage sinken, der von E_0 abhängen muss. Wir bezeichnen den Höchstbetrag von Π mit Π_{max}.

Es erreicht dann E den niedrigsten Werth E_{min}, und es ist

2) $$E_0 - \Pi_{max} = E_{min}.$$

Ist nun $\Pi_{max} < E_0$, so wirkt E_{min} im Sinne von E_0, d. h. es findet Stromdurchgang durch das Elektrolyt statt und damit auch dauernde Elektrolyse. Würde jedoch Π_{max} über E_0 hinausgehen, so müsste E_{min} negativ werden. Da dieses nicht möglich ist, steigt Π nur bis E_0 an, und man bekommt $E = 0$. Im ersten Falle nimmt der Strom nach Einsetzen an Stärke stetig ab, bis zu einer Geringstintensität, die bestimmt ist durch die Beziehung

$$i = \frac{E_0 - \Pi_{max}}{w},$$

woselbst w den Widerstand des ganzen Kreises bedeutet, und bleibt dann auf dieser Intensität stehen. Im zweiten Falle geschieht das gleiche, die Intensität ist aber Null. Reguliren wir die ursprüngliche Potentialdifferenz so, dass beide Fälle zusammentreffen, also der Höchstbetrag der Polarisation mit dem Geringstbetrage Null der resultirenden Kraft zugleich stattfindet, so ist

3) $$\Pi_{max} = E_0.$$

Diesen besonderen Betrag der Ausgangskraft E_0 nennt man die Abscheidungsspannung an der betreffenden polarisirbaren Elektrode. Unterhalb dieser Spannung findet dauernde Ionenabscheidung nicht statt, bei dieser Spannung ist die dauernde Ionenabscheidung Null, oberhalb dieser Spannung geht die Ionenabscheidung dauernd vor sich. Hiernach also ist die elektromotorische Kraft der Höchstpolarisation gleich der Abscheidungsspannung. Es ist aber wohl zu beachten, dass es sich um die dauernde Abscheidung handelt, denn Ionenabscheidung tritt ja sofort ein, sowie der Strom einsetzt, da sonst der Strom gar keinen Durchgang durch das Elektrolyt fände. Nur nimmt diese erste Abscheidung, die ja auch die Polarisation herbeiführt, stetig, bis zum Geringstbetrage, ab, auf dem sie dann dauernd bleibt; um diesen Geringstbetrag handelt es sich.

Wir nehmen nunmehr eine Zersetzungszelle mit zwei polarisirbaren Elektroden.

Wenn von diesen Elektroden auch nur eine einen Höchstbetrag der Polarisation im gegebenen Elektrolyt nicht besitzt, wird ein stationärer Zustand immer nur mit der Stromintensität Null erreicht, wie hoch auch die Ausgangskraft angenommen wird. Bestehen jedoch für beide Elektroden Höchstbeträge der Polarisation, so wird stationärer Zustand mit von Null verschiedener Stromintensität eintreten, sobald die Ausgangskraft grösser ist als die Polarisation der beiden Elektroden zusammen im Höchstbetrage. Dabei kann die eine Elektrode einen höheren Höchstbetrag an Polarisation erreichen als die andere. Der Strom hört immer auf, wenn seine Kraft kleiner ist als die der Polarisation einer der beiden Elektroden. Den Grenzwerth von E_0

4) $$E_0 = \Pi_{max} + \Pi'_{max},$$

nach dessen Ueberschreitung ein dauernder Strom sich einstellt, nennt man die Zersetzungsspannung des Elektrolyts, sie ist gleich der Summe der Abscheidungsspannungen an den beiden Elektroden. Ausser diesen beiden Spannungen haben wir noch eine Bildungsspannung und eine Entwickelungsspannung, die beide auch als Ueberspannung bezeichnet werden können, zu unterscheiden. Von ihnen wird später die Rede sein. Alle Spannungen bezieht man auf Elektrolyte von der Concentration einer Molekel im Liter Lösung.

Eingehende Untersuchungen über die Abscheidungsspannung und Zersetzungsspannung verdanken wir Herrn Le Blanc[1]). Obwohl, wie bemerkt, die Abscheidungsspannung für die eine Elektrode von anderem Betrage zu sein vermag wie für die zweite Elektrode, können doch beide Spannungen zu derselben Zeit ihre entscheidenden Werthe erreichen. In diesem Falle treten Abscheidungsspannung an irgend einer der Elektroden und Zersetzungsspannung in der ganzen Zelle gleichzeitig ein. Diejenige elektromotorische Kraft, bei der die Polarisation an einer der Elektroden ihren Höchstbetrag erreicht hat, ist dann zugleich die Zersetzungsspannung. Ihre Differenz gegen die Abscheidungsspannung an der betreffenden Elektrode ist die Abscheidungsspannung an der anderen Elektrode. Findet Gleichzeitigkeit in der Constanz der Polarisationen nicht statt, so müssen beide Abscheidungsspannungen bestimmt werden, oder es bedarf einer Ermittelung der Zersetzungsspannung. Letztere ist leicht zu erhalten, da sie die elektromotorische Kraft darstellt, bei der der Strom dauernd zu werden beginnt.

Herr Le Blanc[1]) bestimmte die Polarisation an der Kathode verschiedener Zellen bei ansteigender äusserer elektromotorischer Kraft; diejenige Kraft, von der ab die Polarisation keine Aenderung mehr erfuhr, war die Zersetzungsspannung, und die constant gewordene Polarisation gab die Abscheidungsspannung an der Kathode. Nachfolgende Zusammenstellung enthält einige Angaben für wässerige Normallösungen. Die Versuche wurden bei Zimmertemperatur ausgeführt.

$^1/_1$ n-$CdSO_4$		$^1/_1$ n-$CuSO_4$		$^1/_1$ n-$AgNO_3$				$^1/_1$ n-$CdCl_2$	
Platinelektrode		Platinelektrode		Platinelektrode		Goldelektrode		Kupferelektrode	
E_0 Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_0 Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_0 Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_0 Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt	E_0 Volt	$\Pi_{Kathode}$ Volt
1,830	− 0,070	0,260	− 0,290	< 0,001	− 1,055	0,001	− 1,050	1,290	− 0,333
1,934	+ 0,015	0,520	− 0,390	0,340	− 1,055	0,516	− 1,050	1,419	− 0,225
1,986	+ 0,055	0,780	− 0,430	0,520	− 1,055	0,645	− 1,045	1,548	− 0,102
2,038	+ 0,105	1,104	− 0,470	0,620	− 1,055	0,774	− 1,045	1,677	+ 0,022
2,064	+ 0,130	1,300	− 0,530	0,726	− 1,050	1,032	− 1,043	1,806	+ 0,148
2,090	+ 0,158	1,560	− 0,560	0,776	− 1,048		− 1,040	1,832	+ 0,167
2,116	+ 0,162	1,820	− 0,570	0,802	− 1,050			1,858	+ 0,173
2,142	+ 0,162	2,080	− 0,575	1,120	− 1,035			1,883	+ 0,178
2,350	+ 0,165	2,340	− 0,590					1,909	+ 0,180
								1,961	+ 0,182

Die Bestimmungen geschahen gegen eine Ostwald'sche Normalelektrode. Das Zeichen + bedeutet, dass die Polarisationskraft in der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 8, 299 (1891); 12, 353 (1893).

Zelle von dieser Normalelektrode zur polarisirten Elektrode gerichtet war, das Zeichen —, dass das entgegengesetzte stattfand. Man sieht, dass in allen Fällen die Polarisation mit wachsender polarisirender Kraft einem Höchstbetrage zustrebt. So wäre in Cadmiumsulfat die Abscheidungsspannung des Cadmiums an einer Platinkathode + 0,163 Volt. Bei Cadmiumchlorid mit Kupferelektrode liegt die Abscheidungsspannung des Cadmiums etwas höher, bei etwa + 0,185 Volt. Für $CuSO_4$ mit Platinelektroden ist die Abscheidungsspannung anscheinend nicht erreicht, sie beträgt wohl etwas über — 0,600 Volt. Auffallend verhält sich $AgNO_3$, die Abscheidungsspannung tritt schon bei ganz minimalen elektromotorischen Kräften ein, sie beträgt — 1,05 Volt, ob die Kathode aus Platin oder aus Gold besteht. Es haben also die Silberionen grosse Neigung, ihre Ladung abzugeben und in den neutralen Zustand überzugehen.

Was die Zersetzungsspannung anbetrifft, so giebt folgende Zusammenstellung wesentlich nach Herrn Le Blanc eine Uebersicht über die Beträge für wichtige Fälle. Vorausgesetzt sind in den meisten Fällen Platinelektroden:

Elektrolyt	Zersetzungsspannung Volt	Elektrolyt	Zersetzungsspannung Volt	Elektrolyt	Zersetzungsspannung Volt
$^1/_1$ n-H_2SO_4 . . .	1,67	$^1/_1$ n-HBr	0,94	$^1/_1$ n-$NiSO_4$ . .	2,09
$^1/_1$ n-HNO_3	1,69	$^1/_1$ n-HJ	0,52	$^1/_1$ n-$NiCl_2$ . .	1,85
$^1/_1$ n-H_3PO_4 . . .	1,70	$^1/_1$ n-NaHO . . .	1,69	$^1/_1$ n-$Pb(NO_3)_2$.	1,52
$^1/_1$ n-$C_2ClH_3O_2$ . .	1,72	$^1/_1$ n-KHO	1,67	$^1/_1$ n-$CuSO_4$ . .	1,49
$^1/_1$ n-$CH_2(COOH)_2$	1,69	$^1/_1$ n-NH_4HO . . .	1,69	$^1/_1$ n-$CuCl_2$ . .	1,00
$^1/_1$ n-$HClO_4$ . . .	1,65	$^1/_1$ n-NH_3.	1,74	$^1/_1$ n-$AgNO_3$ . .	0,70
$^1/_1$ n-$C_6H_8O_6$ . . .	1,62	$^1/_4$ n-CH_5N	1,75	$^1/_1$ n-$Cd(NO_3)_2$.	1,98
$^1/_1$ n-$C_3H_4O_3$ . . .	1,57	$^1/_2$ n-$H(C_2H_5)_2N$.	1,68	$^1/_1$ n $CdSO_4$ . .	2,03
$^1/_1$ n-$C_2Cl_3HO_2$ . .	1,51	$^1/_8$ n-$(CH_3)_4NHO$.	1,74	$^1/_1$ n-$CdCl_2$ . .	1,88
$^1/_1$ n-HCl	1,31	$^1/_1$ n-$ZnSO_4$. . . .	2,35	$^1/_1$ n-$CoSO_4$ . .	1,92
$^1/_1$ n-HN_3.	1,29	$^1/_1$ n-$ZnCl_2$	2,20	$^1/_1$ n-$CoCl_2$ . .	1,78
$^1/_1$ n-$(COOH)_2$ . .	0,95	$^1/_1$ n-$ZnBr_2$	1,80		

Die Vergleichung der Zahlen dieser Zusammenstellung mit den für die Abscheidungsspannung gegebenen thut nun dar, dass bei $CdSO_4$ die kathodische Abscheidungsspannung fast gleichzeitig mit der Zersetzungsspannung erreicht wird, denn jene tritt bei etwa 2,15, diese bei 2,03 Volt ein. Für $CuSO_4$ dagegen scheint die kathodische Abscheidungspannung viel später einzutreten als die Zersetzungsspannung, da diese 1,49 Volt betragen soll, jene dagegen bei 2,4 Volt wohl noch nicht erreicht ist. Doch wächst jene freilich von 1,30 Volt an nur

noch wenig. Bei $AgNO_3$ entsteht die kathodische Abscheidungsspannung sofort, selbst bei kleinster polarisirender Kraft. Die Zersetzungsspannung dagegen macht sich erst bei 0,70 Volt geltend, was freilich ziemlich niedrig ist. Endlich bei $CdCl_2$ scheinen, wie bei $CdSO_4$, Abscheidungsspannung und Zersetzungsspannung gleichzeitig ihre Werthe zu erreichen.

Die anodische Abscheidungsspannung ist gleich der Zersetzungsspannung abzüglich der kathodischen Abscheidungsspannung, sie zeigt sich demnach als beträchtlich grösser wie die letztere. So betrüge sie für

SO_4 aus $CdSO_4$,	SO_4 aus $CuSO_4$,	NO_3 aus $AgNO_3$,	Cl aus $CdCl_2$,
+ 1,9	+ 2,0	+ 1,74	1,70 Volt.

Vieles hängt selbstverständlich ab von den angewandten Elektroden. Vermögen sich die abgeschiedenen Ionen an diesen in zusammenhängender Schicht niederzuschlagen, oder können sie dort eine zusammenhängende Schicht bilden, so wird das Abscheidungspotential gleich dem Potential der Schicht gegen das Elektrolyt sein.

Das trifft zu bei der Elektrolyse von Salzen mit reinen Metallen als Elektroden. Herr Le Blanc giebt dafür folgende Zusammenstellung:

Cd in $^1/_1$ n-$CdSO_4$,	Abscheidungsspannung	+ 0,16,	Potential gegen $^1/_1$ n-$CdSO_4$		+ 0,18,
Cd „ $^1/_1$ n-$CdCl_2$,	„	+ 0,18,		—	
Co „ $^1/_1$ n-$CoSO_4$,	„	+ 0,17,		—	
Cu „ $^1/_1$ n-$CuSO_4$,	„	— 0,60,	„	„	— 0,60,
Zn „ $^1/_1$ n-$ZnSO_4$,	„	+ 0,51,	„	„	+ 0,51,
Ag „ $^1/_1$ n-$AgNO_3$,	„	— 1,05,	„	„	— 1,01.

In der That stimmen die beiden Zahlenreihen, von denen die letztere aus Versuchen des Herrn Ostwald sich ergiebt, sehr vollständig überein.

Jahn[1]) hat das Gleiche aus seinen Polarisationsbestimmungen erwiesen. Sind $M_1 A$, $M_2 A$ zwei Elektrolyte mit gleichem Anion und mit den Metallen M_1, M_2, und bestehen die Elektroden eines aus diesen Elektrolyten zusammengesetzten Elementes aus den gleichen Metallen M_1, M_2, so haben wir, wenn der obige Satz richtig ist, für die elektromotorische Kraft des Elementes

$$5) \qquad E = \Pi_{M_2 A} - \Pi_{M_1 A},$$

weil die Polarisation der Anionen herausfällt. Der Genannte giebt folgende Vergleichung zwischen den nach seinen Beobachtungen bei 0° C. für die Π berechneten Werthen der elektromotorischen Kraft und den unmittelbar bestimmten:

---

[1]) Wiedem. Ann. 28, 498 (1886).

Elemente	E in Volt	
	beobachtet	aus den Polarisationen berechnet
$Cu \mid CuSO_4 \mid ZnSO_4 \mid Zn$	1,096	1,058
$Cu \mid CuSO_4 \mid CdSO_4 \mid Cd$	0,678	0,705
$Ag_2 \mid Ag_2(NO_3)_2 \mid Cu(NO_3)_2 \mid Cu$	0,436	0,416
$Ag_2 \mid Ag_2(NO_3)_2 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$	0,914	0,923
$Cu \mid Cu(NO_3)_2 \mid Pb(NO_3)_2 \mid Pb$	0,492	0,507
$Cu \mid Cu(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn$ . .	1,104	1,113
$Cu \mid Cu(C_2H_3O_2)_2 \mid Pb(C_2H_3O_2)_2 \mid Pb$ . .	0,496	0,533
$Pb \mid Pb(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn(C_2H_3O_2)_2 \mid Zn$ . .	0,603	0,579

Findet jedoch die Voraussetzung, dass die polarisirte Elektrode so wirkt wie eine Elektrode aus dem Stoff des an ihr entladenen und auf sie abgelagerten Ion, nicht statt, so kann die Abscheidungsspannung eines Ion sehr verschieden sein von dem Potential dieses Ion gegen das Elektrolyt.

Nahm Herr Le Blanc Elektroden aus Platinblech, von denen das eine Blech mit Wasserstoff, das andere mit Sauerstoff beladen war, so fand er folgende Ergebnisse in Volt:

$^1/_1$ n-$CdSO_4$ Potential der offenen Kette $-0{,}085 + 1{,}070 = +0{,}985$					$^1/_1$ n-$ZnSO_4$ Potential der offenen Kette $= -0{,}040 + 1{,}015 = +0{,}975$				
E_0	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$	E	E_0	$\Pi_{Kathode}$	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$	E
0,768	− 0,102	+ 0,941	+ 0,839	−0,061	—	—	—	—	—
0,845	− 0,090	+ 0,985	+ 0,895	−0,050	0,845	− 0,050	+ 0,957	+ 0,907	− 0,062
0,896	− 0,085	+ 1,017	+ 0,932	−0,036	0,896	− 0,040	+ 0,980	+ 0,940	− 0,044
0,947	− 0,080	+ 1,050	+ 0,970	−0,023	0,947	− 0,035	+ 1,005	+ 0,970	− 0,028
0,973	− 0,085	+ 1,060	+ 0,975	−0,002	0,973	− 0,040	+ 1,015	+ 0,975	− 0,002
1,024	− 0,080	+ 1,085	+ 1,005	+0,019	1,024	− 0,030	+ 1,027	+ 0,997	+ 0,027
1,075	− 0,075	+ 1,127	+ 1,052	+0,023	1,075	− 0,030	+ 1,055	+ 1,025	+ 0,050
1,126	− 0,070	+ 1,165	+ 1,095	+0,031	1,126	− 0,025	+ 1,077	+ 1,052	+ 0,074
1,177	− 0,065	+ 1,202	+ 1,137	+0,040	1,178	− 0,015	+ 1,105	+ 1,090	+ 0,088
1,228	− 0,060	+ 1,235	+ 1,175	+0,053					
1,280	− 0,055	+ 1,272	+ 1,217	+0,063					

Die kathodische Abscheidungsspannung wie die anodische hat hier durchaus andere Werthe als bei reinen Platinelektroden. Die Zersetzungsspannungen scheinen gegen 1,3 zu convergiren, während sie früher 2,0 und 2,3 etwa betrugen. Doch sind freilich die constanten Endbeträge der Spannungen offenbar nicht erreicht, wenngleich in der Nähe von $E_0 = 0{,}98$, d. h. bei der elektromotorischen Kraft der

offenen Kette, welche eine Wasserstoff-Sauerstoff-Kette ist, das E durch Null zu gehen scheint. Die angewandten Kräfte treiben immer einen schwachen mit ihnen ansteigenden Strom durch die Zelle, aber zugleich steigen die Polarisationen an den Elektroden. Ohne besonderen polarisirenden Strom sind sie gleich den Potentialen der Gaselektroden selbst gegen das Elektrolyt. Das bedeutet, dass die Elektroden sich so verhalten, als wären sie unmittelbar von den betreffenden Gasen umgeben und als wenn die Ionen des Elektrolyts erst mit wachsender Aussenkraft ihre Bedeutung an den Elektroden geltend machen. So betrachtet, verliert es das Auffallende, dass E sofort mit dem Werthe Null auftritt, wenn die polarisirende Kraft E_0 gleich ist der Kraft der Kette selbst, und wenn dann die Polarisationen doch weiter steigen. Der Nullwerth betrifft nicht die Verhältnisse der Platinelektroden gegen die Ionen des Elektrolyts, sondern gegen die Gase, die sie umgeben.

Für polarisirende Kräfte, welche unterhalb der elektromotorischen Kraft der Kette liegen, zeigen die Polarisationen den gleichen Gang und für sie ist E negativ. Zuerst also überwiegt die eigene Kraft der Kette, dann die Kraft der Polarisirung. Dementsprechend wird zuerst aus den Gasen der Elektroden Wasser gebildet und dann wird Wasser zersetzt. So wenigstens deutet Herr Le Blanc die Ergebnisse.

Reiner tritt dieser Gang auf in einer Schwefelsäurezelle, deren Zersetzung ja so angesehen werden kann wie die von Wasser. Es ist:

$^1/_1$ n-H_2SO_4

Potential der offenen Kette: $-0{,}242 + 1{,}280 = +1{,}038$

E_0	Π_{Kathode}	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$	E
0,697	− 0,291	+ 1,098	+ 0,807	− 0,100
0,826	− 0,263	+ 1,144	+ 0,881	− 0,055
0,903	− 0,249	+ 1,182	+ 0,933	− 0,030
0,980	− 0,243	+ 1,237	+ 0,994	− 0,014
1,032	− 0,242	+ 1,270	+ 1,028	+ 0,004
1,084	− 0,240	+ 1,317	+ 1,077	+ 0,007
1,135	− 0,240	+ 1,362	+ 1,122	+ 0,013
1,187	− 0,240	+ 1,402	+ 1,162	+ 0,025
1,290	− 0,243	+ 1,486	+ 1,243	+ 0,047

Die Verhältnisse liegen also bei solchen Gaselektroden zweifellos anders als bei reinen Metallelektroden. Doch scheint bei Schwefelsäure wenigstens die kathodische Polarisation einen Höchstbetrag, welcher gleich dem ursprünglichen Potential der Kathode bei offenem Strome ist, nicht zu überschreiten, während die anodische Polarisation auch hier stetig anwächst mit wachsender polarisirender Kraft, als wenn die Wasserstoffelektrode gleich zu Beginn mit Wasserstoff gesättigt ge-

wesen wäre, die Sauerstoffelektrode dagegen immer mehr Sauerstoff noch aufzunehmen vermöchte.

Indessen hängt auch bei reinen Metallen die Polarisation ab von der Beschaffenheit dieser Metalle, wenn es sich um Abscheidung von Stoffen handelt, die nach der Entladung erst aus ihren Ionen gebildet werden müssten. Das einfachste und am meisten studirte Beispiel ist die kathodische Polarisation bei Abscheidung von Wasserstoff (entweder primär, wie bei der Zersetzung von Säuren, oder secundär, wie bei der Zersetzung von Basen, deren Metalle sofort das Wasser angreifen und mit dem Hydroxyl sich wieder zu Basen umsetzen). Hier bestehen die Kationen nach der Entladung aus H, sie werden aber unter dem katalytischen Einfluss der Elektroden zu H_2 polymerisirt. Und diese Polymerisirung erfordert, je nachdem sie mehr oder weniger leicht vor sich geht, eine Zusatzkraft, die Ueberspannung, die sich zur Polarisation addirt und diese höher erscheinen lässt, als sonst der Fall sein würde.

Die gleiche Betrachtung gilt für alle Gase, die nur polymerisirt bestehen können, wie Sauerstoff, Stickstoff und die Halogene. Bei ihnen allen wird eine Ueberspannung vorhanden sein, die von der Beschaffenheit der Elektrode abhängt, so dass auch die Polarisation durch diese scheinbar bedingt ist. Es liegen hierfür sehr viele Beobachtungen vor aus frühester und neuester Zeit. Hier genügt es, einige wenige anzuführen. So giebt Herr Streintz[1]) als Maximum der Polarisation in Volt an:

	Wasserstoff	Sauerstoff
Quecksilber	1,44	—
Gold	0,95	1,24
Platin	0,93	0,95

Nach Herrn Caspari[2]) beträgt die Ueberspannung der Wasserstoffpolarisation gegenüber der Polarisation an einer Wasserstoffelektrode in Volt (s. Tabelle S. 1102).

Es ist zu beachten, dass alle Metalle und ebenso die Lösung ($^1/_1$ n-Schwefelsäure) mit Wasserstoffgas gesättigt waren. Es zeigen sich auch die Potentiale, wie an Ag, Cu und Pb zu sehen, unabhängig von der Beschaffenheit der Oberfläche der Elektroden, nur abhängig von dem Stoff. Die Ueberspannung wird hiernach von der Aufnahmefähigkeit der betreffenden Elektroden für das Gas bedingt sein.

Aehnliche Ergebnisse für die Polarisation unter ähnlichen Verhältnissen liegen vor für Sauerstoff. Es beträgt das Abscheidungspotential in Volt an

Ni	Co	Pt plat.	Fe	Cu	Pb	Ag	Cd	Pd	Pt blank	Au
1,31	1,36	1,47	1,47	1,48	1,53	1,63	1,65	1,65	1,67	1,75

[1]) Wiedem. Ann. 32, 116 (1887); 33, 470 (1888). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 30, 89 (1899).

	kathodisch	anodisch
Pt platinirt	0,005	0,39
Au	0,02	0,59
Fe (in NaHO)	0,08	—
Pt polirt	0,09	0,62
Ag blank	0,15	—
Ag geätzt	0,15	—
Ag schwammig	0,14	—
Ni	0,21	0,39
Cu blank	0,23	—
Cu schwammig	0,46	—
Pd	0,23	—
Cd	0,48	—
Sn	0,53	—
Pb blank	0,64	—
Pb geätzt	0,63	—
Pb schwammig	0,63	—
Zn	0,70	—
Hg flüssig	0,78	—
Cu amalgamirt	0,51	—
Pb „	0,54	—
Cd „	0,68	—

Offenbar hängen diese Ergebnisse zusammen mit den bei den Reductions- und Oxydationsverhältnissen schon behandelten (S. 983 ff.[1]).

Sehr eigenartig ist auch das Verhalten mancher Metalle, die sich nur bei gewisser Stromrichtung polarisiren (S. 802). Das bekannteste Beispiel bietet das Aluminium, das als Anode eine enorme Polarisation aufweist, die ihm als Kathode fehlt, so dass Zellen mit einer Aluminiumanode von Wechselströmen immer nur die gleichgerichteten Theile durchlassen. Nach Herrn G. Schultze[2]) soll an einer Aluminiumanode zuerst eine feste Haut von Aluminiumsalz (z. B. mit H_3PO_4 als Elektrolyt das Salz $AlPO_4$) sich bilden und auf dieser dann eine sehr dünne Gasschicht von Sauerstoff. Diese letztere Schicht soll den so bedeutenden Spannungsverlust veranlassen (nicht die feste Haut). Die Dicke dieser Schicht ist sehr gering, aber schon bei einer Dicke von 5 Milliontel Millimeter soll sie einen Spannungsverlust von 55 Volt hervorbringen. Doch hängt alles von der Art des Elektrolyts ab. So betrug der Spannungsverlust bei

NH_4SO_4	40 Volt,
$K_2Cr_2O_7$	105 „
KH_2PO_4	260 „

[1]) Vergl. auch Chilesotti, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906), mehrere Aufsätze. — [2]) Ann. d. Phys. 21, 929 (1906).

$(NH_4)_2CO_3$	320 Volt
$(NH_4)_2HPO_4$	355 „
$(NH_4)_2HAsO_4$	400 „
$Na_2B_2O_4$	425 „
H_2SO_4	450 „
$(NH_4)_2HBO_3$	505 „

Nach diesen Zahlen wird sich also auch die Dicke der Gasschicht richten. Selbstverständlich braucht diese Dicke dem Spannungsverlust nicht proportional zu sein. Auch ist es schwer sich vorzustellen, dass die feste Haut gar keinen Einfluss auf den Spannungsverlust haben sollte [1]).

Später [2]) hat der gleiche Verfasser ähnliche Erscheinungen für Tantalelektroden nachgewiesen und gleiches soll sich an Vanadium-, Niobium- und Magnesiumelektroden zeigen.

Die Theorie braucht allen diesen Ergebnissen nicht zu widersprechen, denn die hier angegebenen Formeln (S. 1091 ff.) enthalten auch die Concentrationen der Gase in und an den Elektroden und diese Concentrationen sind eben für Elektroden verschiedener Stoffe verschieden [3]).

Der Theorie geradezu entspricht es, wenn umgekehrt bei gleichen Elektroden trotz verschiedener Elektrolyte gleichwohl gleiche Polarisation erhalten wird. Denn wie wir sahen, kommt es allein auf die Concentration der Ionen an den Elektroden an. Diese wird bedingt einerseits durch das Elektrolyt, andererseits durch den Vorgang im Elektrolyt. Ist nun letzterer so, dass er unabhängig vom Elektrolyt immer die gleichen Ionen an der betreffenden Elektrode abscheidet, so wird man für Elektrolyte mit nahezu gleicher Dissociation bei gleicher Concentration auch gleiche Polarisation zu erwarten haben. Hierauf ist zuerst Herr Le Blanc aufmerksam geworden. Die Zusammenstellung auf S. 1097 zeigt, wie so vielen Wasserstoffsäuren und Laugen fast gleiche Zersetzungsspannung zukommt, etwa 1,67 Volt und wie auch unter den Salzen eine nicht unerhebliche Anzahl gleiche solche Spannung aufweist, im durchschnittlichen Betrage von etwa 1,9 Volt. Dass auch Ausnahmen bestehen, erhellt aus den Zahlen der gleichen Zusammenstellung, da z. B. Jodwasserstoff kaum den dritten Theil der Zersetzungsspannung aufweist, die ihm zukommen sollte, Bromwasserstoff nur etwas mehr als die Hälfte und auch Chlorwasserstoff ebenso wie Stickwasserstoff eine erheblich zu geringe solche Spannung besitzt. Auch Wasser macht eine Ausnahme, da die elektromotorische Kraft der Knallgaskette nur 1,1 bis 1,2 Volt, nach Herrn Bose's [4]) Messungen bei 25° C. und

---

[1]) Vergl. auch C. Christiansen, Ann. d. Phys. 8, 787 (1902). — [2]) Ibid. 23, 226 (1907). — [3]) Vergl. auch Pirani, Wiedem. Ann. 21, 64 (1884). — [4]) Zeitschr. f. physik. Chem. 38, 1 (1901).

760 mm Druck 1,139 Volt beträgt. Bei den Salzen stehen $AgNO_3$ mit 0,70 Volt und $ZnSO_4$ mit 2,35 Volt an den Enden der in der Zusammenstellung enthaltenen Reihe. Die Laugen entsprechen den meisten Säuren wohl deshalb, weil bei beiden durch die Nebenvorgänge die Endionen wesentlich Wasserstoff und Sauerstoff sind.

Combinirte Herr Le Blanc Laugen mit Säuren zu Elementen, so erhielt er deshalb fast gleiche elektromotorische Kräfte. So fand er mit Platinelektroden bei gewöhnlicher Temperatur als elektromotorische Kräfte:

$NaHO \mid HNO_3$: 2,46 Volt	$NaHO \mid H_3PO_4$: 2,43 Volt
$NaHO \mid H_2SO_4$: 2,41 „	$NH_3 \mid HNO_3$: 2,36 „
$NaHO \mid HClO_4$: 2,44 „	$NH_3 \mid H_2SO_4$: 2,36 „

Dagegen

$NHO \mid HCl$: 2,07 Volt	$NH_3 \mid HCl$: 1,94 Volt

entsprechend der um 0,36 Volt zu geringen Zersetzungsspannung des HCl.

Herrn Le Blanc's Ergebnisse sind durch Herrn Bose[1]) vollkommen bestätigt worden. Letzterer findet für die Zersetzungsspannung:

Schwefelsäure	1,67	Bernsteinsäure	1,66
Salpetersäure	1,66	Aepfelsäure	1,67
Phosphorsäure	1,67	Weinsäure	1,66
Monochloressigsäure	1,67	Citronensäure	1,64
Dichloressigsäure	1,67	Milchsäure	1,65
Ameisensäure	1,69	Benzoësäure	1,67
Essigsäure	1,67	p-Amidobenzoësäure	1,68
Propionsäure	1,68	Salicylsäure	1,66
Buttersäure	1,67	Phtalsäure	1,68
Valeriansäure	1,67		

also Zahlen, die nur zwischen 1,69 und 1,64 schwanken.

Die gleichen Formeln lehren weiter, dass die Polarisation eines Ion unabhängig sein sollte von der Natur des anderen Ion. Das trifft nicht ganz zu. So bekommen wir mit den Angaben auf S. 1096 und S. 1097 für SO_4 als Abscheidungspotentiale in $^1/_1$ n-Lösungen aus:

$CdSO_4$	$CoSO_4$	$CuSO_4$	$ZnSO_4$
1,87	1,75	2,09	1,84

Nach Herrn E. Neumann[2]) ist ferner die Abscheidungsspannung von Cd aus $^1/_1$ n $Cd(NO_3)_2$ gleich 0,16 und die von Pb aus $^1/_1$ n $Pb(NO_3)_2$ gleich — 0,08 Volt. Nach Herrn Le Blanc war die Abscheidungsspannung von Ag aus $^1/_1$ n $AgNO_3$ gleich — 1,05. Wir bekommen also (S. 1097) für NO_3 als Abscheidungsspannung in Volt aus:

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 153 (1898). — [2]) Ibid. 14, 193 (1894).

$Cd(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$AgNO_3$
1,82	1,60	1,75

Völlige Uebereinstimmung mit der Theorie scheint also freilich nicht vorhanden zu sein. Doch sind die Abweichungen, angesichts der Unsicherheiten, die den Ergebnissen innewohnen, nicht sehr erheblich.

c) Abhängigkeit der Polarisation von Concentration, Stromstärke, Temperatur. Uebergangswiderstand, anomale Polarisation, Passivität, Reihenfolge der Abscheidung.

Die Abscheidungs- und Zersetzungspotentiale sind nach der Theorie abhängig von der Concentration der Lösungen mit Bezug auf die Ionen, also auch von der Concentration mit Bezug auf das Elektrolyt. Das wird durch die Erfahrung bestätigt. So giebt Herr Le Blanc für Ag in $^1/_1$ n-$AgNO_3$-Lösung als Abscheidungspotential die schon mitgetheilte Zahl — 1,05 Volt, dagegen in $^1/_{50}$ n-$AgNO_3$-Lösung — 0,955; die Differenz beträgt 0,095 Volt. Sieht man die Dissociation der beiden Lösungen als in gleicher Weise der Concentration proportional an, so sollte die Differenz theoretisch sein $\frac{\overline{K}\vartheta}{e}$ *log* 50, was etwa 0,1 ergiebt. Für $CdSO_4$ betrüge die entsprechende Differenz 0,05, sie fand sich zwischen 0,025 und 0,065. Die Uebereinstimmung der Theorie mit der Erfahrung ist also keine üble. In beiden Fällen fand sich das Abscheidungspotential positiv wachsend mit wachsender Verdünnung. In dieser Beziehung nicht ganz mit der Theorie in Einklang stehen Ergebnisse, zu denen Herr Tafel[1]) geführt worden ist. Es handelt sich dabei um das Wasserstoffpotential der Schwefelsäure. Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung der Ergebnisse bei gewöhnlicher Temperatur, mit Quecksilber als Kathode, in Volt. Die Zersetzungsbatterie hatte eine elektromotorische Kraft von 4 bis 6 Volt. Der Zersetzungsstrom konnte durch Einschalten von Widerständen in seiner Stärke variirt werden. Des Weiteren wegen enthält die Zusammenstellung die Abscheidungsspannungen auch für verschiedene Stromstärken.

(Siehe Tabelle auf S. 1106.)

Im Allgemeinen nimmt also auch hier die Spannung zu mit wachsender Verdünnung. Doch fallen die Zahlen für $^3/_1$ n H_2SO_4 heraus, wofür in der Theorie eine Erklärung nicht zu gewinnen wäre. Die Differenzen, wo sie qualitativ der Theorie entsprechen, variiren quantitativ nicht unerheblich. So betragen sie zwischen den Zahlen für $^1/_{10}$ n-H_2SO_4 und denen für $^1/_5$ n-H_2SO_4, $^1/_1$ n-H_2SO_4, $^2/_1$ n-H_2SO_4 und $\frac{5,2}{1}$ n-H_2SO_4 der Reihe nach:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 641 (1905).

Stromdichte Ampère durch Quadratcentimeter	Concentration der Lösung von H_2SO_4					
	$\frac{1}{10}$ n	$\frac{1}{5}$ n	1 n	2 n	25 Proc. $= \frac{8}{1}$ n	40,25 Proc. $= \frac{5,2}{1}$ n
	Kathodisches Potential des Wasserstoffs					
0,00004	1,621	1,575	—	—	—	—
0,0002	1,695	1,677	—	—	—	—
0,0004	1,727	1,722	1,718	1,708	1,719	—
0,001	1,762	1,764	1,769	1,752	1,760	1,563
0,002	1,802	1,798	1,797	1,785	1,792	1,615
0,003	1,818	1,817	1,815	1,805	1,810	1,654
0,004	1,834	1,827	1,831	1,819	1,825	1,713
0,01	1,886	1,871	1,875	1,858	1,865	1,797
0,02	1,935	1,909	1,902	1,890	1,898	1,836
0,03	1,974	1,943	1,924	1,907	1,918	1,860
0,04	2,006	1,972	1,939	1,922	1,932	1,872
0,06	—	—	—	1,942	1,956	1,889
0,08	—	—	—	1,958	—	—
0,10	—	2,062	—	1,972	1,981	1,914
0,12	—	—	—	1,983	—	—
0,16	—	—	—	2,002	—	—
0,20	—	—	—	2,014	2,031	1,953

+ 5	— 2	+ 4	+ 1	+ 7	+ 15	+ 26	+ 31	+ 34	$\times 10^{-3}$
+ 9	— 7	+ 5	+ 3	+ 3	+ 11	+ 33	+ 50	+ 67	
+ 19	+ 10	+ 17	+ 13	+ 15	+ 28	+ 45	+ 67	+ 84	
	+ 199	+ 187	+ 164	+ 121	+ 89	+ 99	+ 114	+ 134	

Sie nehmen also mit wachsender Stromdichte erst ab, um dann wieder anzusteigen, während sie eigentlich constant sein sollten. Ihr theoretischer Werth beträgt für die vier Differenzreihen 13, 44, 57, 75. Die Zahlen der drei ersten Zeilen liegen zuerst unterhalb und dann oberhalb des theoretischen Werthes, die der letzten Zeile sind sämmtlich grösser als der theoretische Werth. Indessen darf diesen Abweichungen von der Berechnung keine all zu grosse Bedeutung beigemessen werden.

An einer polirten Bleikathode giebt Herr Tafel folgende Spannungen des Wasserstoffs:

$i =$	0,001	0,01	0,04 $\frac{\text{Ampère}}{\text{qcm}}$
$^1/_1$ n-H_2SO_4	1,776	1,890	1,956
$^1/_1$ n-H_2SO_4	1,748	1,864	1,926
Diff.:	+ 0,028	+ 0,026	+ 0,030

Ein Gang mit der Stromstärke ist hier nicht zu erkennen, der Mittelwerth 0,028 ist etwas grösser, als theoretisch zu erwarten wäre.

Für die anodische Polarisation scheinen entsprechende Bestimmungen nicht vorhanden zu sein. Herr Le Blanc[1]) hat aber nach-

[1]) l. c. (S. 1096).

gewiesen, dass bei gewissen Säuren die Zersetzungsspannung mit steigender Verdünnung wächst, also wird sich bei Säuren wohl die anodische Abscheidungsspannung wie die kathodische verhalten. Er theilt folgende Zahlen mit:

Brenztraubensäure	Oxalsäure	Rechtsweinsäure	Chlorwasserstoffsäure	Bromwasserstoffsäure
$^1/_1$ n . . 1,57	$^1/_1$ n . . 0,95	$^1/_1$ n . . 1,61	$^2/_1$ n . . 1,26	$^1/_1$ n . . 0,94
$^1/_{10}$ n . 1,61	$^1/_2$ n . . 1,00	$^1/_{10}$ n . 1,70	$^1/_1$ n . . 1,31	$^1/_{10}$ n . 1,07
$^1/_{50}$ n . 1,67	$^1/_{16}$ n . 1,04		$^1/_2$ n . . 1,34	$^1/_{20}$ n . 1,12
			$^1/_4$ n . . 1,36	$^1/_{40}$ n . 1,15
			$^1/_8$ n . . 1,41	$^1/_{80}$ n . 1,20
			$^1/_{12}$ n . 1,56	
			$^1/_{16}$ n . 1,62	
			$^1/_{32}$ n . 1,69	

Namentlich bei Salzsäure ist das Ansteigen der Zersetzungsspannung mit wachsender Verdünnung sehr bedeutend.

Bei anderen Elektrolyten, so gerade bei Schwefelsäure, hat der Genannte eine Aenderung der Zersetzungsspannung mit zunehmender Verdünnung entweder gar nicht oder nur in sehr geringem Betrage nachweisen können. Fehlt eine solche Aenderung bei Schwefelsäure wirklich, so würde, da die kathodische Wasserstoffpolarisation dem früheren zu Folge mit der Verdünnung steigt, die anodische Sauerstoffpolarisation fallen müssen. Ich lasse auch hier einige Zahlen folgen.

H_2SO_4	$HClO_4$	NaHO	KHO
$^1/_1$ n . . . 1,67	$^1/_1$ n . . . 1,63	$^1/_1$ n . . . 1,69	$^1/_1$ n . . . 1,67
$^1/_{50}$ n . . . 1,67	$^1/_8$ n . . . 1,70	$^1/_{10}$ n . . . 1,73	$^1/_{60}$ n . . . 1,71
	$^1/_{60}$ n . . . 1,67		

Wir wenden uns nun wieder zu der Zusammenstellung auf S. 1106 für die kathodische Polarisation des Wasserstoffs. Sie zeigt sich in jeder Verdünnung als von der Stromdichte abhängig und mit dieser wachsend. Gleiches findet statt, wenn an Stelle von Quecksilber ein anderes Metall als Kathode Anwendung findet, wie Cadmium oder Blei. Herr Tafel setzt darum:

1) $$\Pi = a + b \log i.$$

Wegen der Begründung für eine Formel dieser Art ist auf das S. 978 ff. Gesagte zu verweisen. Bis zu einem gewissen Grade genügt die Formel auch zur Darstellung des Ganges der Polarisation. Doch scheint b mit wachsender Stromdichte erst zu fallen und dann zu

steigen, so dass die Polarisation zuerst langsamer zunehmen würde als der Logarithmus der Stromstärke und dann rascher.

Rechnet man mit Briggischen Logarithmen, so ist:

2) $$b = \Pi_{10\,i} - \Pi_i.$$

Die folgende, für eine Temperatur von 12° geltende Zusammenstellung enthält die so abgeleiteten Werthe von b für verschiedene Concentrationen und verschiedene Stromstärken bei den S. 1106 angegebenen Potentialen:

Stromdichte Ampère qcm	Concentration					
	$^1/_{10}$ n	$^1/_5$ n	$^1/_1$ n	$^2/_1$ n	25 Proc.	40,25 Proc.
	Werthe von $b \times 10^3$					
0,0004 bis 0,00004	106	147	—	111	106	—
0,002 „ 0,0002	107	121	—	106	105	—
0,004 „ 0,0004	107	105	113	105	106	—
0,01 „ 0,001	114	107	106	102	108	234
0,02 „ 0,002	133	111	105	103	107	221
0,03 „ 0,003	156	126	109	114	116	206
0,04 „ 0,004	172	145	108	124	133	159
0,1 „ 0,01	—	191	—	—	—	117
0,2 „ 0,02	—	—	—	—	—	117

Der angegebene Gang von b ist deutlich erkennbar. Ausserdem hängt b auch von der Concentration ab, ohne dass sich jedoch aus den Zahlen entnehmen liesse, in welcher Weise. Auffallend gross für die niederen Stromdichten ist b bei der Concentration von 40,25 Proc.

Bei Cadmiumkathoden und rauhen Bleikathoden ist aus den Versuchen des Genannten nur je ein Werth für b ableitbar. Zwischen 0,1 und 0,01 Stromdichte findet sich b gleich 0,100 und 0,129. Bei polirten Bleikathoden haben wir:

Stromdichte	0,004 bis 0,0004	0,01 bis 0,001	0,04 bis 0,004	0,1 bis 0,01 Amp.
b	0,109	0,106	0,105	0,115

Der Gang der Zahlen scheint mit dem bei Quecksilberelektroden übereinzustimmen. Der Betrag von b ist bei den vier Kathodenarten ungefähr der gleiche und erheblich grösser, als die Zahl $\frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e}$ für diesen Fall geben würde.

Eine ähnliche Darstellung hatte Jahn[1]) vorher schon für die Zersetzungsspannung gewählt. Indem er annimmt, dass für die Höhe dieser Spannung eine Grenze bestehe, die mit $\mathfrak{P}_0$ bezeichnet wird und die bei der Stromstärke i_0 eintreten soll, setzt er:

3) $$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 + b \log \frac{i}{i_0}.$$

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 45 (1895).

Die Grösse

4) $$\mathfrak{P} - \mathfrak{b} \log i = \mathfrak{P}_0 - \mathfrak{b} \log i_0$$

sollte also constant sein. Bei den Messungen, die Jahn in Gemeinschaft mit Herrn Schönrock ausführte, stellte sich $\mathfrak{P}$ als Differenz zweier Potentialdifferenzen unter dem Einfluss einer constanten elektromotorischen Kraft einer Batterie dar, einer Potentialdifferenz an den Elektroden der Zelle und einer zweiten an zwei Punkten des Stromkreises, von denen ein zweiter Stromkreis ausging, der ausser dem Messinstrument den Rheostat enthielt, mittelst dessen die Stromstärke variirt werden konnte. Nennen wir den gesammten Widerstand dieses letzteren Kreises von Abzweigungspunkt zu Abzweigungspunkt W, den Widerstand der Zersetzungszelle w, so war also:

5) $$\mathfrak{P} = i W - i w$$

und die Grösse, deren Constanz nachgewiesen wurde, betrug hiernach:

6) $$i W - i w - \mathfrak{b} \log i = \mathfrak{a}.$$

Die Grössen w und $\mathfrak{b}$ wurden durch Ausgleichung der Versuche berechnet. Die Elektroden der Zelle waren platinirte Bleche, die Lösungen $^1/_1$ normalige. Versuche mit $^1/_{10}$ normaliger Lösung erwiesen die Zersetzungsspannung für Schwefelsäure als von gleicher Grösse wie für $^1/_1$ normalige, was der Feststellung durch Herrn Le Blanc entspricht. Es wurde bei zwei Temperaturen gearbeitet, von denen eine 0°, die andere über 40° betrug. Im Uebrigen ergaben sich für die Grössen w und $\mathfrak{b}$ je nach der Zusammenstellung der Zelle selbst bei gleicher Lösung, wie zu erwarten, verschiedene Werthe. Um zu zeigen, wie weit $\mathfrak{a}$ in der That constant ist, genügt es, eine Reihe hinzuschreiben. Unter Ausscheidung derjenigen Versuche, welche dazu dienten, w und $\mathfrak{b}$ zu berechnen, fand sich in Ampère und Volt bei 0°:

i	iW	$-iw$	$-\mathfrak{b} \log i$	$\mathfrak{a} = \mathfrak{P}_0 - \mathfrak{b} \log i_0$
für $^1/_1$ n-H_2SO_4, w = 0,9055 Ohm, $\mathfrak{b}$ = 0,27366				
0,019 397	+ 1,9434	— 0,0176	+ 0,4686	= 2,3944
0,026 719	+ 1,9872	— 0,0242	+ 0,4305	= 2,3935
0,035 956	+ 2,0372	— 0,0326	+ 0,3952	= 2,3998
0,079 993	+ 2,1610	— 0,0724	+ 0,3002	= 2,3888
0,138 66	+ 2,2764	— 0,1256	+ 0,2348	= 2,3856
0,352 09	+ 2,6189	— 0,3188	+ 0,1241	= 2,4242
für $^1/_1$ n-Na_2SO_4, w + 6,1060 Ohm, $\mathfrak{b}$ = 0,35518				
0,011 715	2,5851	— 0,0715	+ 0,6860	= 3,1996
0,015 709	2,6589	— 0,0959	+ 0,6407	= 3,2037
0,020 271	2,7316	— 0,1238	+ 0,6014	= 3,2092
0,045 856	3,0088	— 0,2800	+ 0,4754	= 3,2042
0,076 806	3,2683	— 0,4690	+ 0,3959	= 3,1952

Jahn[1]) hat seine Formel auch durch calorimetrische Bestimmung der Zersetzungsspannung geprüft. Von dieser Bestimmung ist schon S. 838 ff. gesprochen, demnach wird diese Spannung berechnet aus der Differenz der entwickelten Wärme ohne Polarisation und mit Polarisation. Für Kupfersulfat, Zinksulfat und Kupfernitrat konnte er bei Stromstärken, die zwischen 0,01 und 0,014 Ampère schwankten, keine Abhängigkeit der Spannung von diesen Stärken feststellen. Bei Säuren dagegen vermochte er die Zweckmässigkeit seiner logarithmischen Formel auch durch die calorimetrischen Messungen zu erweisen. Aus den unmittelbaren elektrometrischen Bestimmungen der Zersetzungsspannung hatte er für $^1/_1$ normalige Schwefelsäure abgeleitet, mit Volt und Ampère als Einheiten und mit Briggischen Logarithmen:

7) $\mathfrak{P} = 2{,}4033 + 0{,}184\,52\, log\, i$: bei 0° C.

8) $\mathfrak{P} = 2{,}1320 + 0{,}126\,05\, log\, i$: „ 40° „

Die calorimetrischen Bestimmungen wurden ausgeführt unter 0° C. bei einer Stromstärke von 0,008 056 9 Amp., unter 40° C. bei einer solchen von 0,008 160 5. Für diese Stromstärken geben die obigen Formeln als Werthe des $\mathfrak{P}$ die Beträge 2,0170 und 1,8688 Volt. Diesen Werthen entsprechen bei 0,01 Amp. Stromstärke die Wärmewerthe 17,11 und 15,89 Cal. Gefunden wurden 17,35 und 15,88 Cal., mit jenen Zahlen in Uebereinstimmung. In einem anderen Versuche waren die Stromintensitäten fast doppelt so gross wie die früher angewendeten. Auch hier stimmten jedoch die berechneten Wärmewerthe mit den beobachteten fast genau überein. Auch wenn der Stoff der Kathode gewechselt würde, bewährte sich die Formel durch calorimetrische Messungen. Ebenso fand sich die Formel für Alkalisulfate calorimetrisch bestätigt. Jahn giebt folgende Zusammenstellung für die Zersetzungsspannung mit platinirten Platinelektroden und $^1/_8$ normaligen Lösungen.

Elektrolyt	Temperatur Grad Celsius	Stromintensität Ampère	Zersetzungsspannung Volt	
			calorimetrisch	nach Formel
Na_2SO_4 . .	0	0,011 847	2,55	2,51
	40	0,012 543	2,42	2,42
Li_2SO_4 . .	0	0,012 454	2,65	2,61
	40	0,012 896	2,45	2,47
$(NH_4)_2SO_4$.	0	0,013 963	2,39	2,35
	40	0,013 814	2,23	2,24

Indessen kann in diesen Uebereinstimmungen eine Bestätigung nur für die Richtigkeit der elektrometrischen und calorimetrischen

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 385 (1898); 29, 77 (1899).

Methode gesehen werden, nicht der Formel, da die angewendeten Stromintensitäten viel zu wenig verschieden sind.

Es darf nicht unterlassen werden, auf eine eigenthümliche Folgerung der Jahn'schen Formel hinzuweisen. Da wir allgemein schreiben können:

9) $$\Pi = \alpha + \beta \log c,$$

woselbst c die Concentration der Ionen des Elektrolyts an der betreffenden Elektrode ist, so haben wir, wenn die Versuche so weit getrieben sind, dass ausser dieser Concentration sich nichts mehr ändert,

10) $$\frac{d\Pi}{dt} = \beta \frac{1}{c} \frac{dc}{dt}.$$

Andererseits ist nach den Faraday'schen Gesetzen:

11) $$\frac{dc}{dt} = \mu i,$$

somit

12) $$\frac{d\Pi}{dt} = \mu\beta \frac{i}{c}.$$

Soll nun ferner

13) $$\Pi = A + B \log i$$

sein, so wird hiernach

$$B \frac{di}{dt} = \mu\beta \frac{i^2}{c},$$

und da

14) $$\frac{di}{dt} = \frac{1}{\mu} \frac{d^2c}{dt^2}, \quad i^2 = \frac{1}{\mu^2} \left(\frac{dc}{dt}\right)^2$$

ist, bekommen wir

15) $$Bc \frac{d^2c}{dt^2} = \beta \left(\frac{dc}{dt}\right)^2.$$

Also muss c eine quadratische Function der Zeit sein, somit i eine lineare. Da man aber selbstverständlich die Stromstärke in der Zeit ganz beliebig variiren kann, so ergiebt sich, dass die logarithmische Darstellung der Polarisation als Function der Stromstärke nicht allgemein mit dem Faraday'schen Gesetze der Elektrolyse vereinbar ist, sondern nur, wenn zufällig die Stromstärke der Zeit proportional sich ändert. Das entzieht den obigen Angaben, wenn man sie dynamisch auffasst, sehr viel von ihrer theoretischen Bedeutung, während sie statisch, d. h. wenn man jedesmal so lange mit der Ermittelung der Polarisation wartet, bis Gleichgewicht eingetreten ist, wohl gelten mögen.

Eine andere Darstellung ergiebt sich aus einer Theorie des Herrn Wiedeburg[1]). In derjenigen Gestalt, die Herr Oberbeck[2]) dieser Theorie gegeben hat, enthält sie folgende Annahmen.

[1]) Wiedem. Ann. 51, 302 (1894); 55, 325. — [2]) Ibid. 63, 29 (1897).

1. Bei schwachen polarisirenden Kräften verhält sich eine elektrolytische Zelle wie ein Condensator. Bei stärkeren Kräften ist dieses nur annähernd richtig, die Capacität wächst mit der Polarisation. Besteht ein Grenzwerth für diese Polarisation, welcher zu einem bestimmten Werth der polarisirenden Kraft gehört, so wird die Capacität bei diesem Grenzwerth unendlich gross. Von diesem Grenzwerth an wirkt die Zelle dem Strome wie eine constante Kraft entgegen.

2. Neben der unmittelbaren Wirkung des polarisirenden Stromes „verläuft eine Erscheinung, welche als freiwillige Depolarisation bezeichnet wird und welche darin besteht, dass ein Theil der polarisirend wirkenden Ionen mit der Zeit unwirksam wird". Herr Wiedeburg nimmt an, dass diese freiwillige Depolarisation (wir werden ihr später unter gleichem und anderem Namen begegnen) der bestehenden Polarisation proportional ist. Macht man zu der Hypothese unter 1) noch die weitere specialisirende Annahme, dass ohne die Depolarisation die Polarisation wie eine lineare Function ihrer selbst und der Stromstärke proportional sich ändert, so wird man hiernach haben:

16) $$E_0 - \mathfrak{P} = iw,$$

17) $$L\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \left(1 - \frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}'}\right) i - M\mathfrak{P}.$$

Es folgt aus diesen Formeln:

18) $$L\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = \frac{E_0 - \mathfrak{P}}{w}\left(1 - \frac{\mathfrak{P}}{\mathfrak{P}'}\right) - M\mathfrak{P}$$
$$= \frac{E_0}{w} - \mathfrak{P}\left(M + \frac{1}{w} + \frac{E_0}{w\mathfrak{P}'}\right) + \frac{1}{w\mathfrak{P}'}\mathfrak{P}^2.$$

Setzt man vereinfachend:

19) $$\frac{E_0}{Lw} = a, \quad -\frac{M + \frac{1}{w} + \frac{E_0}{w\mathfrak{P}'}}{L} = b, \quad \frac{1}{wL\mathfrak{P}'} = c,$$

so wird

20) $$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = a + b\mathfrak{P} + c\mathfrak{P}^2.$$

Das allgemeine Integral dieser Gleichung giebt:

21) $$\mathfrak{P} = \Theta + \frac{1}{Ce^{-(b+2\Theta c)t} - \frac{c}{b + 2\Theta c}},$$

woselbst Θ eine Wurzel der quadratischen Gleichung:

22) $$a + b\Theta + c\Theta^2 = 0$$

sein muss, so dass man hat:

23) $$\Theta = -\frac{b}{2c} + \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}}.$$

Da b eine negative Grösse ist, während a und c beide positiv sind, hat Θ zwei positive Wurzeln und die Grösse $b + 2\Theta c$ wird:

$$24) \qquad b + 2\Theta c = 2c\sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}},$$

also je nach der Wahl der Wurzel positiv oder negativ. Nehmen wir die Wurzel positiv, so strebt $\mathfrak{P}$ dem Endwerthe zu:

$$25) \quad \mathfrak{P}_{max} = \Theta - \frac{b + 2\Theta c}{c} = -\left(\frac{b}{c} + \Theta\right) = -\frac{b}{2c} - \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}}.$$

Fassen wir jedoch die Wurzel als negativ auf, so wird:

$$\mathfrak{P}_{max} = \Theta = -\frac{b}{2c} - \sqrt{\frac{b^2}{4c^2} - \frac{a}{c}},$$

d. h. beide Annahmen führen zu dem gleichen Endwerthe für $\mathfrak{P}$. Hiernach wäre also:

$$26) \qquad \Theta = \mathfrak{P}_{max}$$

$$= +\frac{1}{2}(Mw\mathfrak{P}' + \mathfrak{P}' + E_0) + \sqrt{\frac{1}{4}\left(Mw\mathfrak{P}' + \mathfrak{P}' + E_0\right)^2 - E_0\mathfrak{P}'}.$$

Und diese Gleichung kann also auch bestehen bleiben, wenn t nicht unendlich gross, sondern nur hinlänglich gross ist.

Herr Wiedeburg schreibt sie in der Form:

$$27) \qquad \mathfrak{P}^2 - (Mw\mathfrak{P}' + \mathfrak{P}' + E_0)\mathfrak{P} + E_0\mathfrak{P}' = 0$$

und versteht unter $\mathfrak{P}'$ das Maximum von $\mathfrak{P}$. Allein das ist nicht zulässig, wie die Gleichung selbst zeigt, wenn nicht $M = 0$ ist, d. h. gerade die von ihm eingeführte Hypothese für die freiwillige Depolarisation entfällt. Er benutzt sie auch nicht, sondern umgeht sie. Indem er E_0 durch den Werth $iw + \mathfrak{P}$ ersetzt, erhält er die Beziehung:

$$28_1) \qquad \mathfrak{P}(i + M\mathfrak{P}') = \mathfrak{P}'i,$$

oder

$$28_2) \qquad \mathfrak{P} = \mathfrak{P}'\frac{i}{i + M\mathfrak{P}'},$$

eine Gleichung, die genau dieselbe Schwierigkeit bietet wie die quadratische Beziehung. Man muss eben $\mathfrak{P}'$ als unbekannte Grösse ansehen, der $\mathfrak{P}$ sich für unendlich hohe Stromstärken nähert und die mit dem Maximum der Polarisation bei unendlicher Stromstärke nicht zusammenzufallen braucht. Das lehrt auch die Ausgangsgleichung 17), die zwar für $M = 0$ das $\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = 0$ ergiebt, wenn $\mathfrak{P}$ sein Maximum erreicht hat, nicht aber, wenn M von Null verschieden ist. Ueberhaupt ist ja zu unterscheiden zwischen dem Maximum bei bestimmter Stromstärke nach der Zeit und dem Maximum bei beliebiger Zeit nach der Stromstärke. Die Gleichung 28_2) ist identisch mit der $\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = 0$, zu

Folge Gleichung 17). Sie giebt also das Maximum von $\mathfrak{P}$ bei bestimmter Stromstärke nach der Zeit. Soll dieser Grenzwerth auch ein Maximum nach der Stromstärke sein, so schliesst das abermals die Bedingung $M = 0$ ein, wenn nicht dieses Maximum erst bei unendlich hoher Stromstärke eintritt. Und nur dann ist auch $\mathfrak{P}_{max} = \mathfrak{P}'$. Also, es lässt sich nicht der Wiedeburg'schen Theorie — auch nicht in der von Herrn Oberbeck ihr verliehenen Fassung — die Deutung geben, die der Urheber ihr zugeschrieben hat.

Man kann aber die Gleichung 28_2) als eine Interpolationsformel auffassen, wenn man die Grösse $\mathfrak{P}'$ als unbekannte Constante behandelt.

Herr Gockel[1]) hat sie an reinen, festen und geschmolzenen Salzen zugleich mit der Jahn'schen Formel einer Prüfung unterzogen. Er schreibt sie in der Form

29) $$\mathfrak{P} = \frac{\mathfrak{P}' i}{i + A}.$$

Als polarisirende Elemente dienten 5 bis 20 kleine Accumulatoren. Ich theile die Ermittelungen für Wismuthbromid bei zwei Temperaturen mit und die Vergleichung mit den berechneten Zahlen. Die Stromstärken sind in Milliampère, die Polarisationen in Volt gegeben. Die Elektroden waren Kohlenstäbe von 8 mm Dicke.

Die Jahn'sche Formel genügt im Durchschnitt mehr den Beobachtungen als die Wiedeburg'sche, namentlich für geringe Stromstärken übertrifft sie diese sehr erheblich. Für grössere Stromstärken

$10^3 i$	$\mathfrak{P} \times 10^3$ beobachtet	berechnet nach Jahn	Differenz	berechnet nach Wiedeburg	Differenz
		Temperatur 242° C.			
4	660	674	+ 14	441	— 219
11	688	696	+ 8	607	— 81
22	717	710	— 7	680	— 37
32	724	718	— 6	706	— 16
41	731	724	— 7	720	— 11
52	737	729	— 8	730	— 7
59	743	732	— 11	734	— 9
72	745	736	— 9	741	— 4
84	744	739	— 5	745	+ 1
103	744	744	0	749	+ 5
146	743	750	+ 7	757	+ 14
310	744	766	+ 22	764	+ 20

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 34, 529 (1900), woselbst auch sehr eingehende Literaturangaben.

$10^3 i$	$\mathfrak{P} \times 10^3$				
	beobachtet	berechnet			
		nach Jahn	Differenz	nach Wiedeburg	Differenz
		Temperatur 295° C.			
5	468	478	+ 10	316	— 152
17	558	549	— 9	487	— 71
30	606	582	— 24	578	— 28
38	609	588	— 21	588	— 21
48	622	619	— 3	609	— 13
73	636	634	— 2	642	+ 6
93	646	646	0	652	+ 6
105	654	655	+ 1	657	+ 3
120	660	663	+ 3	662	+ 2
135	664	670	+ 6	665	+ 1
160	667	680	+ 13	668	+ 1
200	675	694	+ 19	674	— 1
240	678	704	+ 26	678	0

ist freilich die Wiedeburg'sche geeigneter als die Jahn'sche, indem sie, den Beobachtungen entsprechend, die Polarisation weniger veränderlich mit der Stromstärke darstellt als die Jahn'sche. Ein Polarisationsmaximum bei endlicher Stromstärke geben beide Formeln nicht wieder.

Für Bleijodid war bei 406° mit Kohlenstäben als Elektroden:

$10^3 i$	$\mathfrak{P} \times 10^3$				
	beobachtet	berechnet			
		nach Jahn	Differenz	nach Wiedeburg	Differenz
15	445	435	— 10	392	— 53
60	544	544	0	571	+ 27
69	554	554	0	585	+ 31
101	583	585	+ 2	612	+ 29
111	590	592	+ 2	617	+ 27
132	606	606	0	626	+ 20
150	616	616	0	632	+ 16
270	659	662	+ 3	652	— 7

Das Ergebniss ist das gleiche wie bei Wismuth. Und so findet Herr Gockel, dass bald die Jahn'sche Formel den Beobachtungen besser entspricht, bald die Wiedeburg'sche. So die letztere für Bleijodid bei 380° C., aber unterhalb des Schmelzpunktes dieses Salzes, dagegen wieder die erstere bei 385° C., aber oberhalb des Schmelzpunktes

dieses Salzes. In anderen Fällen genügen beide Formeln nicht recht, so für Bleibromid bei 364° C. mit Kohlenelektroden.

Führen wir noch die Rechnung S. 1111 auch für die Wiedeburg'sche Formel aus, so ist

30) $$\frac{d\mathfrak{P}}{dt} = + \frac{A\mathfrak{P}'}{(i+A)^2}\frac{di}{dt},$$

also nach Gleichung 12)

31) $$A\mathfrak{P}'\frac{di}{dt} = \mu\beta\frac{i(i+A)^2}{c}$$

und zu Folge der Gleichungen unter 14)

32) $$A\mathfrak{P}'c\frac{d^2c}{dt^2} = \mu\beta\frac{dc}{dt}\left(A+\frac{1}{\mu}\frac{dc}{dt}\right)^2.$$

Die erste Integration ergiebt

33) $$\beta \log c = \left(C - \frac{1}{A+\frac{1}{\mu}\frac{dc}{dt}}\right)A\mathfrak{P}',$$

also

34) $$dt = \frac{1}{\mu}\frac{C-\gamma\log c}{A\gamma\log c - AC+1}dc, \quad \gamma = \frac{\beta}{A\mathfrak{P}'},$$

woraus folgen würde

35) $$t = C' + \frac{1}{A\mu}\left[-c + \frac{e^{\frac{CA-1}{A\gamma}}}{A\gamma}\left(\log x + \frac{1}{1}\frac{x}{1} + \frac{1}{2}\frac{x^2}{1.2} + \frac{1}{3}\frac{x^3}{1.2.3} + \cdots\right)\right],$$

woselbst

36) $$x = [1 - A(C - \gamma\log c)]\frac{1}{A\gamma}$$

gesetzt ist. C und C' sind Integrationsconstanten. Es handelt sich also um eine sehr verwickelte transcendente Abhängigkeit der Concentration und damit jedenfalls auch der Stromstärke von der Zeit, für die allein die Wiedeburg'sche Formel im Einklang mit dem Faraday'schen Gesetze dynamisch bestehen könnte.

Mit der Annahme des Herrn Wiedeburg einer mit der Polarisation zugleich vor sich gehenden eigenartigen, freiwilligen, teilweisen Depolarisation stehen wohl die Beobachtungen in Verbindung, die Herr Tafel[1]) allein und dann in Verbindung mit Herrn Emmert[2]) über die „Depression" des Kathodenpotentials gemacht hat. Freilich wird dabei angenommen, dass diese Depression keine freiwillige ist, sondern ihre Ursache in dem Zutritt der Anodenflüssigkeit zur Kathode hat, wo-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 50, 641 (1905). — [2]) Ibid. 52, 359 (1905).

durch eine Aenderung der Kathodenoberfläche herbeigeführt wird. Es muss auf die Abhandlungen selbst verwiesen werden, da sich neue theoretische Gesichtspunkte nicht ergaben. Von Interesse ist jedoch, dass bei der Elektrolyse von Schwefelsäure an Platinelektroden der Nachweis geführt wird, dass der Strom auch das Platin der Anode löst, und dass auch dadurch die Depression erklärt werden kann. Der Uebergang von Platinionen in Lösung unter dem Einflusse eines Stromes ist schon oft vermuthet worden, so namentlich auch von Jahn[1]).

Endlich ist noch zu erwähnen, dass auch versucht worden ist, die Abhängigkeit der Polarisation von der Stromstärke als scheinbar hinzustellen und durch den sogenannten Uebergangswiderstand, den der Strom der polarisirbaren Elektroden beim Uebergang aus dem Elektrolyt in die Elektrode finden soll, zu erklären. Die beobachtete Polarisation wäre dann gleich der wahren Polarisation zuzüglich der aus dem Uebergangswiederstande sich ergebenden Kraft, also

37) $$\Pi = \Pi_0 + \varphi i,$$

wenn Π_0 die wahre Polarisation und φ der bezeichnete Widerstand ist. Hiernach sollte Π eine lineare Function von i sein, was freilich allen bisher mitgetheilten Beobachtungen widerspricht und nur für geringe Stromstärken zutreffen könnte.

Die Herren Koch und Wüllner[2]) haben diese Formel auf die Polarisation von Platindrähten in Schwefelsäuremischungen angewendet. Sie schreiben sie für die ganze Polarisation in der Form

38) $$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 + \lambda (E_0 - \mathfrak{P}).$$

Wegen der grossen Zahl von Beobachtungen und Berechnungen sei auf die Abhandlung selbst verwiesen. Hier genügt es, die Zahlen für eine Lösung mitzutheilen, mit 1 Proc. H_2SO_4. Die Temperatur war 0° C. Die Elektroden bestanden aus Platin. Die Kräfte sind in Volt, die Stromstärken in Ampère gegeben.

E_0	i	Π_{Kathode}	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$			$\frac{\Pi_{\text{Anode}}}{\mathfrak{P}}$
				beob.	ber.	Differenz	
Elektrodenspitzen 0,5 mm lang							
25,41	0,0251	9,62	8,96	18,58	18,80	+ 0,22	0,48
26,60	0,0250	10,40	9,31	19,71	19,65	— 0,06	0,47
35,40	0,0339	14,19	11,50	25,69	25,94	+ 0,25	0,45
47,24	0,0500	18,17	15,66	34,83	34,41	— 0,42	0,46
50,62	0,0500	19,79	16,83	36,62	36,83	+ 0,21	0,46
52,03	0,0500	20,77	17,07	37,84	37,84	0,00	0,45
63,94	0,0710	24,98	21,33	46,31	46,35	+ 0,04	0,46

[1]) Vergl. auch Ruer in Zeitschr. f. Elektrochem. 11, 661. — [2]) Wiedem. Ann. 45, 475 u. 759 (1892).

E_0	i	Π_{Kathode}	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$			$\frac{\Pi_{\text{Anode}}}{\mathfrak{P}}$
				beob.	ber.	Differenz	
			Elektrodenspitzen 3 mm lang				
13,53	0,0250	3,12	3,07	6,79	6,86	+ 0,07	0,45
23,59	0,0500	5,77	4,65	10,42	10,44	+ 0,02	0,45
25,15	0,0505	5,93	5,11	11,04	10,99	— 0,05	0,46
34,11	0,0695	7,66	6,61	14,27	14,18	— 0,09	0,46
42,36	0,1002	9,12	7,89	17,01	17,10	+ 0,09	0,46
45,36	0,1002	9,64	8,68	18,32	18,18	— 0,14	0,47
74,60	0,1887	15,49	13,11	28,60	28,57	— 0,03	0,45
82,49	0,1970	17,37	13,93	31,30	31,38	+ 0,08	0,44
			Elektrodenspitzen 5 mm lang				
12,26	0,025	2,98	2,50	5,48	5,58	+ 0,10	0,46
21,42	0,050	4,36	3,65	8,01	7,94	— 0,07	0,46
25,46	0,058	4,72	4,10	8,82	8,98	+ 0,16	0,46
33,73	0,079	5,92	5,11	11,03	11,10	+ 0,07	0,46
37,70	0,100	6,56	5,56	12,12	12,10	— 0,02	0,46
38,96	0,100	6,61	6,10	12,71	12,45	— 0,26	0,49
40,11	0,100	6,85	6,02	12,87	12,75	— 0,12	0,47
70,35	0,201	10,88	9,75	20,63	20,53	— 0,10	0,47
77,26	0,197	12,03	10,24	22,27	22,30	+ 0,03	0,46
82,17	0,222	12,65	10,63	23,28	23,57	+ 0,29	0,46
85,39	0,249	13,27	11,13	24,40	24,40	0,00	0,46

Wie die Differenzenreihen zeigen, genügt die Formel in der That. Und dieses erweist sich auch in allen anderen noch untersuchten Fällen. Die eigentliche Polarisation, also $\mathfrak{P}_0$, findet sich

	1 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	42 Proc.	H_2SO_4
$\mathfrak{P}_0$	—	3,46	3,62	3,86	4,19	bei 0,5 mm Elektrodenlänge
	3,17	3,61	3,86	3,94	3,78	„ 3,0 „ „
	3,27	3,49	3,75	3,94	3,77	„ 5,0 „ „

Die Aenderungen mit der Elektrodenfläche sind offenbar sehr geringfügig. Dagegen muss, da, wie die obige Zusammenstellung zeigt, die beobachtete Polarisation sehr stark mit Verkleinerung der Elektrodenfläche ansteigt, λ mit dieser Verkleinerung ebenfalls wachsen, was ja auch von vornherein zu erwarten steht. In der That ist

	1 Proc.	10 Proc.	20 Proc.	30 Proc.	42 Proc.	H_2SO_4
λ	—	0,725	0,727	0,653	0,695	bei 0,5 mm Elektrodenlänge
	0,356	0,376	0,398	0,388	0,381	„ 3,0 „ „
	0,257	0,303	0,294	0,291	0,293	„ 5,0 „ „

Im obigen nimmt $\mathfrak{P}_0$ mit wachsender Concentration der Schwefelsäure zu, während der Werth von λ erst zuzunehmen, dann abzunehmen scheint. Da die Grösse λ mit wachsender Spitzenlänge so rasch fällt, vermuthen die Genannten, dass für Platten als Elektroden ein Uebergangswiderstand nicht vorhanden sei. Dann sollte freilich die Polarisation von der Stromstärke sich unabhängig zeigen. Indessen bemerken sie selbst, dass die Formel nicht für alle Stromstärken zutrifft, dass vielmehr von einer gewissen Stärke des Stromes ab bei weiterer Steigerung dieser Stärke eine plötzliche und sehr starke Zunahme der Polarisation eintritt, und zwar an derjenigen Elektrode, die die geringere Oberfläche aufweist. Dadurch verringert sich der Strom und dementsprechend sinkt die Polarisation an der anderen Elektrode. Ihre ferneren Untersuchungen beziehen sich deshalb auf Gegenüberstellung einer Spitzenelektrode und einer Plattenelektrode. Spätere Untersuchungen anderer Forscher haben auch gelehrt, dass an Spitzenelektroden in Folge der starken Erwärmungen besondere Erscheinungen auftreten, die das Bild der Polarisationserscheinungen vollständig verdecken können.

Noch ist hervorzuheben, dass die Genannten für Plattenelektroden die Polarisation darstellen durch

39) $$\mathfrak{P} = \mathfrak{P}_0 - C\alpha^{-E_0}.$$

$\mathfrak{P}_0$, C und α sind Constanten. Die Formel entspricht den Beobachtungen, und sie ist ja auch insofern zweckmässig, als sie ein Maximum für $\mathfrak{P}$, nämlich $\mathfrak{P}_0$, ergiebt, wenn auch nur für $E_0 = \infty$. Ich führe nur eine Zahlenreihe an, wiederum für 42proc. Schwefelsäure, wofür die meisten überschüssigen Gleichungen vorhanden sind.

E_0	i	Π_{Kathode}	Π_{Anode}	$\mathfrak{P}$			$\frac{\Pi_{\text{Anode}}}{\mathfrak{P}}$
				beob.	ber.	Differenz	
3,00	0,025	1,08	1,40	2,48	2,49	+ 0,01	0,57
3,58	0,050	1,10	1,48	2,58	2,58	0,00	0,57
4,58	0,101	1,13	1,47	2,60	2,61	+ 0,01	0,56
6,66	0,201	1,19	1,58	2,77	2,74	— 0,03	0,57
8,78	0,301	1,20	1,66	2,86	2,87	+ 0,01	0,58
11,66	0,450	1,26	1,76	3,02	3,02	0,00	0,58
14,75	0,601	1,24	1,86	3,10	3,16	+ 0,06	0,60
17,54	0,747	1,29	2,07	3,36	3,27	— 0,09	0,61
21,95	1,001	1,31	2,21	3,52	3,44	— 0,08	0,62

Die Differenzen sind hinlänglich klein.

Zusätzlich sei auf die Zahlen der letzten Spalte hingewiesen. Sie zeigen, dass die Polarisation an der Anode stets grösser war, als die an

der Kathode und mit wachsender Stromstärke auch rascher wuchs. Das letztere jedoch trifft nur für diese hohe Concentration zu, und zwar auch nur für Plattenelektroden. In allen anderen Fällen nahm mit wachsender Stromstärke die anodische Polarisation langsamer zu als die kathodische. Unter Umständen war sie auch geringer als die kathodische Polarisation, wie in dem durch die Zusammenstellung auf S. 1117 f. gegebenen Beispiel. Dieses nebenbei.

Im Ganzen wird man sich des Eindrucks nicht erwehren können, dass man es einstweilen nur mit Interpolationsformeln zu thun hat, und dass die wirklichen Vorgänge viel zu verwickelt sind, als dass sie gegenwärtig in eine Theorie übertragen werden könnten, zumal die Beobachtungen selbst sich noch so erheblich widersprechen, dass beispielsweise nach Herrn Richarz[1]) an kleinen Elektroden in Schwefelsäure, für welche die Herren Koch und Wüllner so bedeutendes Ansteigen der Polarisation mit wachsender Stromstärke glauben nachgewiesen zu haben, wenn eine Aenderung der Polarisation überhaupt stattfindet, sie in einer Abnahme bestehen soll, sobald die Stromstärke vergrössert wird.

Ein normales Verhalten der Polarisation bei höheren Stromstärken, wie die Herren Koch und Wüllner für kleine Platinelektroden in Schwefelsäure festgestellt haben, ist für andere Fälle auch von anderen Forschern bemerkt worden. Ich führe die sehr eingehenden Untersuchungen des Herrn Wolf Johannes Müller[2]) an, mit Zink und Mangan als Anoden in Natriumsalzen. Als Kathode diente ein Platinstreifen. Die Polarisation der Zelle wurde gegen eine Normalelektrode (als welche Platin in gesättigter Lösung von Chromsäureanhydrid in normaler Schwefelsäure diente) bestimmt. Die Zahlen sind also relative. Waren die Lösungen mit H_2SO_4 angesäuert, so verhielten sich beide Metalle in Natriumsulfat und Natriumphosphat bis zur höchsten angewandten Stromstärke normal, das heisst die Aenderung der Polarisation mit wachsender Stromstärke ging stetig und ohne Schwankungen vor sich. Die relative Spannung der Zelle gegen die Normalelektrode nahm, wenn die Stromstärke wuchs, ab und wenn sie fiel, in demselben Maasse wieder zu. So ging diese Spannung bei $^1/_1$ normaliger Na_2SO_4 + 0,05 normaliger H_2SO_4 mit Zink als Anode stetig von 2,275 Volt auf 2,246 Volt herab, wenn die Stromstärke (einer Batterie mit 8 Volt Spannung) von 0 auf 16,5 Milliampère stieg und wuchs von diesem Betrage wieder zu 2,279, als die Stromstärke wieder auf 0 fiel. Und ähnlich waren die Ergebnisse bei anderen Concentrationen und mit Mangan als Anode. Gleichfalls normal verhielten

[1]) Wiedem. Ann. 39, 201 (1890). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 1906, S. 755.

sich Zink und Mangan in mit Natronlauge alkalisch gemachten Lösungen, wenn die Concentration der Lauge $^1/_{100}$ normal nicht überschreitet. Ebenso Zink in neutraler Natriumphosphatlösung.

Dagegen trat anormale Abhängigkeit von der Stromstärke auf, wenn die Lösungen mit grösserem Laugengehalt versehen wurden, und bei Mangan auch in neutraler Natriumphosphatlösung. Sie zeigte sich darin, dass bei gewissen Stromstärken die relative Spannung plötzlich schwankte und fiel, so dass für zwei nur sehr wenig von einander verschiedene Stromstärken erheblich von einander abweichende Spannungen stattfanden. Es genügt, um eine Vorstellung von diesem Verhalten zu geben, nur eine Beobachtungsreihe anzuführen. Sie bezieht sich auf Zink als Anode in $^1/_1$ normaligem Na_2SO_4 + 0,5 normaligem NaHO.

i Milliampère	$\mathfrak{P}$ — Const. Volt	Vorgänge
0	+ 2,71	
0,8	+ 2,70	
2,0	+ 2,69	
4,2	+ 2,65	
8,0	+ 0,11 !	
10,1	— 0,21	
6,0	+ 0,09	i geht auf 6,0 Gasentwickelung
3,2	+ 0,24	
2,0	+ 0,36	
1,5	+ 0,42	
0,9	+ 0,57 !	
0,7	+ 1,94	
0,4	+ 2,08	
0,1	+ 2,57	
0	+ 2,69	

Die Unstetigkeitsstellen sind durch Ausrufungszeichen hervorgehoben. Nach dem ersten plötzlichen Fallen erhebt sich die Spannung bei wieder abnehmender Stromstärke nicht sofort, sie bleibt sehr stark gegen die Ausnahmswerthe zurück, dann aber erreicht sie in einem Stoss den früheren Werth.

Vorübergehende Polarisationsstösse fanden sich auch an Zink in Natriumphosphatlösung, und hier auch bei geringen Stromstärken. Es waren also hier in der Zeit verlaufende Schwankungen der Polarisation vorhanden. So fand sich für Zink in 0,05-normaliger NaH_2PO_4 + 0,05 normaliger NaHO bei 0,05 Milliampère

nach Minuten	0	1	3	5	6	7	9	10	
$\mathfrak{P}$—Const. . .	2,21	1,80	1,17	0,76	0,62	0,10	0,24	2,12	Volt

die letzte Zahl, wenn $i = 0$ gemacht wurde.

Die Theorie, die Herr Müller zur Erklärung annimmt, führt die Erscheinungen auf die der Passivirung der Stoffe zurück. Man versteht darunter Aenderung der Stoffe, wodurch ihnen die sonst vorhandene Auflösungsfähigkeit ganz oder theilweise genommen wird. Worin die Aenderung besteht, ist noch nicht entschieden. Nach Faraday sollte sie lediglich als Bildung einer nicht auflöslichen Oxydhaut auftreten, nach Schönlein in einem physikalischen molecularen Eingriff in die Stoffe zu suchen sein. Vieles spricht für die erstere Auffassung, denn erstens tritt die Passivirung an der Anode auf, wo Sauerstoff sich findet, und zweitens kann man Stoffe auch durch Glühen in Luft passiv machen, nicht aber durch Glühen in Wasserstoff. Gleichwohl neigt man sich gegenwärtig mehr der zweiten zu; namentlich verfochten wird letztere von Herrn Müller. Es ist hier nicht der Ort, auf diese Fragen einzugehen, es muss auf die Literatur verwiesen werden [1]). Nur das sei hervorgehoben, dass die jetzige Anschauung wesentlich auf der Annahme beruht, dass passivirbare und, im Gegensatze zu ihnen, activirbare Stoffe aus zwei Modificationen gemischt sind, einer niedrigwerthigen, unedlen oder activen und einer höherwerthigen, edlen oder passiven Modification. So wäre das Eisen, dessen Passivirbarkeit zuerst erkannt und am meisten studiert ist, eine

Potential	Stromstärke
+ 0,34 Volt	0
+ 0,23 „	18
+ 0,14 „	31
+ 0,06 „	55
+ 0,03 „	97
+ 0,01 „	114
— 0,18 „	133
— 0,28 „	159
— 0,38 „	175
— 0,49 „	220
— 0,56 „	224
— 0,56 „	1
— 0,70 „	1
— 1,28 „	1
— 1,63 „	1
— 1,68 „	4
— 1,73 „	10
— 1,78 „	27
— 1,84 „	59

[1]) Vergl. ausser den Lehrbüchern insbesondere Hittorf, Zeitschr. f. phys. Chem. 34, 385 (1900). Sodann Finkelstein, Ibid. 39, 91 (1902), woselbst auch frühere Literatur. Ferner Fredenhagen, Ibid. 43, 1 (1903); Wolf Johannes Müller, Ibid. 48, 577 (1904); Sackur, Ibid. 48, 641 (1906).

Art Legirung des Ferrometalles mit dem Ferrimetall. Die Passivirung besteht in der Wegnahme des niedrigwerthigen Theiles, die Activirung umgekehrt in Hinzufügung dieses niedrigwerthigen Theiles. Anomalien der Polarisation müssen sich zeigen, sobald der Strom diejenige Stärke erreicht hat, bei der er auf eine Elektrode zerstörend oder activirend wirkt. Der Strom kann sich dann unter Umständen vollständig selbst den Durchgang unmöglich machen. Ich füge eine lehrreiche Zusammenstellung nach Herrn Finkelstein (auf voriger Seite) in willkürlicher Einheit der Stromstärken bei. Das Elektrolyt war 0,2 n-H_2SO_4, die Anode Eisen.

Bei der elektromotorischen Kraft 0,56 und der Stromstärke 224 trat die Passivirung ein und sofort fiel der Strom fast auf Null, indess das Potential von — 0,56 bis — 1,68 weiter stieg. Dann erst begann die Stromstärke wieder zu wachsen.

Nahm man als Elektrolyt 0,2 n-HCl, so trat diese Anomalie nicht ein, Stromstärke und Potential gingen ganz parallel und fast genau in linearer Abhängigkeit von einander.

Mit diesem anomalen Verhalten der Polarisation eine gewisse Aehnlichkeit hat der Gang der Polarisation an glatten Platinelektroden in einer Lösung von HCl. Es zeigt sich bei gewisser elektromotorischer Kraft eine bestimmte Zersetzungsspannung. Wächst nun die elektromotorische Kraft weiter, so sollte die Stromstärke dem Ohm'schen Gesetze entsprechend steigen. Das geschieht auch zunächst. Dann aber, von einem zweiten neuen Grenzwerth der elektromotorischen Kraft ab, bleibt die Stromstärke trotz weiteren Wachsens dieser Kraft constant; ein Theil der Kraft kommt also zu besonderen Arbeiten an den Elektroden in Verwendung. Später, bei noch weiterem Anwachsen der elektromotorischen Kraft tritt wieder normales Verhalten ein, die Stromstärke wächst wieder nach dem Ohm'schen Gesetz. Herr Müller[1]) und die Herren Luther und Brislee[2]) haben diese Erscheinung studirt. Es ist möglich, dass, wie die letztgenannten Herren annehmen, auch hier Passivirungserscheinungen platzgreifen, und zwar würden letztere den in der Platinelektrode occludirten Wasserstoff betreffen, da ja Wasserstoff sich vielfach als Metall verhält. Doch haben wir ausser den Ionen der Salzsäure auch die des Wassers, es werden also an der Anode neben den Chlorionen primär auch Hydroxylionen und secundär Sauerstoffionen auftreten. Jeder dieser Ionenarten entspricht eine besondere Abscheidungsspannung, und so kann es nicht Wunder nehmen, wenn die Stromänderungen nicht in einem Sinne verlaufen. Die Curve, welche den Stromgang mit wachsender elektromotorischer Kraft darstellt, wird nach der Zahl der an einer Elektrode sich entladenden Ionen ihre Form richten.

[1]) Zeitschr. für anorg. Chem. 26, 1 (1901); Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 426 (1902). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 45, 216 (1903).

Im Allgemeinen wird derjenige Vorgang das Hauptbild bestimmen, der unter der geringsten Spannung zu verlaufen vermag. Ich nehme als Beispiel ein von Herrn Danneel[1]) behandeltes. Eine Lösung enthalte die Elektrolyte $CuCl_2$, HCl, $ZnCl_2$. Die Zersetzungsspannungen sind (S. 1097) 1,00, 1,31, 2,20. Elektrolyse kann also erst beginnen, wenn die elektromotorische Kraft 1 Volt überschreitet. Zwischen den Kräften 1,00 und 1,31 findet kathodisch nur die Abscheidung von Cu statt. Ueber 1,31 könnte auch H aus HCl abgeschieden werden, in Wirklichkeit aber scheidet sich weiter nur Cu ab, weil hierzu die geringste Spannung erforderlich ist. Die Kraft könnte über 2,20 Volt steigen, wo Zn sich abscheiden sollte, ohne dass eine Aenderung einzutreten brauchte. Wenn aber der Strom lange genug dauert, oder wenn er stark genug ist, dass eine Verarmung an Cu-Ionen eintritt, so beginnt allmählich erst H aus HCl und dann, wenn auch an H Verarmung sich geltend macht, bei genügend hoher Kraft Zn aus $ZnCl_2$ sich abzuscheiden. So kann die Stromcurve eine Strecke glatt verlaufen, dann eine Welle erhalten, hierauf eine zweite u. s. f. Bei der Elektrolyse der Schwefelsäure, die so viele Anionen liefert (S. 798), zeigt die Stromcurve einen ersten Knick bei 1,12 Volt für die Entladung der O''-Ionen, einen zweiten bei 1,67 Volt für die der HO'-Ionen, einen dritten bei 1,9 Volt für die der SO_4''-Ionen und einen vierten bei 2,6 Volt für die der HSO_4'-Ionen. Das sind eigentlich gar keine Anomalien, sie entsprechen den gegebenen Verhältnissen.

Zur weiteren Aufklärung des Satzes, dass derjenige Vorgang auftritt und sich, solange die Umstände gestatten, erhält, der die geringste Kraft beansprucht, sei noch folgendes Beispiel erwähnt. Zink hat in saurer Lösung eine Abscheidungsspannung von 0,77 Volt, Wasserstoff, ebenfalls in saurer Lösung, nur eine solche von 0,70 Volt. Da in wässeriger Lösung naturgemäss Wasserstoffionen in fast unbegrenzter Zahl zur Verfügung stehen, wird aus solcher sauren Lösung niemals Zink ausgeschieden werden können, überhaupt kein Metall, dessen Abscheidungsspannung höher ist als 0,70 Volt. In neutralen Lösungen dagegen und in alkalischen ist die Abscheidungsspannung des Wasserstoffs erheblich höher, 1,1 Volt, während die des Zinks fast unverändert besteht. Also wird Zink aus solchen Lösungen leicht abgeschieden werden können, und ebenso werden es alle Metalle, deren Abscheidungsspannung unterhalb 1,1 Volt liegt.

Jedenfalls kann man, wie sich hieraus zeigt, alle Ionen nach einander abgeschieden erhalten. Und zwei Ionenarten werden um so sicherer getrennt zu erhalten sein, je weiter ihre Abscheidungsspannungen aus einander liegen. Das einfachste Verfahren besteht darin, dass man eine elektromotorische Kraft anwendet, welche zwischen den Abschei-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem., S. 175 (1905).

dungsspannungen der beiden Ionen liegt. Herr Freudenberg[1]) hat dieses in ausgedehnten Versuchen nachgewiesen. So vermochte er aus Lösungen von Silbersalzen und Salzen anderer Metalle bei Anwendung einer elektromotorischen Kraft von 1,3 Volt fast alles Silber rein ausgeschieden zu erhalten, ebenso Quecksilber aus Quecksilbersalzen bei Gegenwart anderer Salze. Ferner Kupfer aus Kupfersalzen bei Gegenwart von Cadmiumsalz, wenn als elektromotorische Kraft 2 Volt angewendet wurden u. s. f. Silber und Quecksilber, die einander in der Abscheidungsspannung sehr nahe stehen, gehen auch nach Herrn Ogg[2]) immer zusammen als Amalgam aus einer salpetersauren Mischung ihrer Nitrate $AgNO_3$ und $HgNO_3$. Auffallend ist, dass nach ihm die Zersetzungsspannung einer Mischung dieser Salze niedriger liegen soll als die Spannung der reinen Lösungen, so dass „das Amalgam ein edleres Metall als jedes seiner Bestandtheile" sein würde.

Die Zusammenstellung auf S. 1114 ff. lässt erkennen, dass die Polarisation auch von der Temperatur abhängt, wie ja auch die Formeln S. 1091 ff. darthun. Indessen fällt sie nach dieser Zusammenstellung mit steigender Temperatur, und gleiches hat Herr Gockel auch für andere von ihm untersuchte feste und geschmolzene Salze ermittelt.

Die Herren Jahn und Schönrock[3]) geben für die maximale Zersetzungsspannung der $^1/_1$ norm. Schwefelsäure zwischen platinirten Platinstreifen

bei 0° C. . . . . $\mathfrak{P} = 2{,}3958$ Volt,
„ 41,3° C. . . . . $\mathfrak{P} = 2{,}2720$ „

und zwischen kleinen platinirten Elektroden

bei 0° C. . . . . $\mathfrak{P} = 2{,}4787$ Volt,
„ 41,4° C. . . . . $\mathfrak{P} = 2{,}3283$ „

Für $^1/_1$ norm. Natriumsulfat zwischen grossen platinirten Elektroden war

bei 0° C. . . . . $\mathfrak{P} = 3{,}2360$ Volt,
„ 40,7° C. . . . . $\mathfrak{P} = 2{,}9612$ „

Also auch hier in allen Fällen mit steigender Temperatur fallende Polarisation. Die Abnahme betrüge für je 1° C. bei Schwefelsäure 0,003 35, bei Natriumsulfat 0,006 75. Nach Herrn Le Blanc's[4]) Beobachtungen würde die Polarisation mit steigender Temperatur ebenfalls abnehmen, jedoch in viel geringerem Grade als nach den vorstehenden Angaben, denn für eine Temperaturänderung von 65° C. findet er bei $^1/_1$ norm. Schwefelsäure eine Abnahme nur von 0,04 Volt, bei $^1/_1$ norm. Natronlauge eine solche von 0,08 Volt. Bei $^1/_{20}$ norm. Schwefelsäure hat er gar keine Aenderung der Polarisation feststellen können, bei $^1/_{30}$ norm. Natronlauge nur eine Abnahme von 0,01 Volt.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **12**, 97 (1893). — [2]) Ibid. **27**, 310 (1898). — [3]) l. c. (S. 1098). — [4]) l. c. (S. 1096).

Herrn Tafel's[1]) Untersuchungen über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwickelung an Quecksilberelektroden ergeben durchschnittlich ein Fallen dieser Polarisation mit steigender Temperatur, und zwar bei allen angewendeten Stromstärken, wie folgende Zusammenstellung erweist:

Stromdichte Ampère/qcm	Π_{Kathode} (Volt)				
	12,4° C.	26,4° C.	38,5° C.	39,3° C.	52° C.
0,0004	1,718	1,665	1,612	1,610	—
0,001	1,759	1,713	1,661	1,660	—
0,002	1,791	1,746	1,697	1,700	—
0,003	1,809	1,766	1,717	1,715	—
0,004	1,824	1,777	1,731	1,731	1,699
0,01	1,864	1,824	1,779	1,778	1,747
0,02	1,897	1,858	1,815	1,817	1,785
0,03	1,917	1,878	1,836	1,838	1,809
0,04	1,931	1,891	1,850	1,852	1,822
0,06	1,955	1,912	—	1,865	1,844
0,08	—	—	1,887	1,892	1,863
0,10	1,980	1,940	1,900	1,906	1,878
0,14	—	1,963	1,924	—	—
0,20	2,030	1,989	1,949	1,958	1,931

Auch an anderen Metallen soll die Polarisation mit steigender Temperatur sinken.

Von besonderem Interesse aber ist, dass, wenn man die Polarisation nach Jahn durch die Formel

40) $$\Pi = a + b \log i$$

darstellt, aus Herrn Tafel's Bestimmungen folgt, dass gleichwohl b steigt, also a stark fallen muss. Ich gebe auch hierfür die Zusammenstellung:

Stromdichte Ampère/qcm	b				
	12,4° C.	26,4° C.	38,5° C.	39,3° C.	51° C.
0,004 bis 0,0004	0,106	0,112	0,119	0,121	—
0,01 „ 0,001	0,105	0,111	0,118	0,118	—
0,02 „ 0,002	0,106	0,112	0,118	0,122	—
0,03 „ 0,003	0,108	0,112	0,119	0,123	—
0,04 „ 0,004	0,107	0,114	0,119	0,121	0,123
0,1 „ 0,01	0,116	0,116	0,121	0,128	0,131
0,2 „ 0,02	0,133	0,131	0,134	0,141	0,146

[1]) l. c. (S. 1105).

Das könnte der Theorie entsprechen, denn diese Grösse b soll auch proportional der absoluten Temperatur sein. Proportionalität mit der absoluten Temperatur findet nach diesen Angaben freilich nicht statt.

Mit den Ermittelungen nach Herrn Tafel stehen die Untersuchungen Jahn's [1]) insofern nicht im Einklang, als nach diesen Untersuchungen auch die Grösse b, wenigstens für die Zersetzungsspannung, mit steigender Temperatur fällt, wie folgende Zusammenstellung der von ihm ermittelten Formeln zeigt:

$$\begin{aligned}
1/1\ \text{n-}H_2SO_4 &\begin{cases} \mathfrak{P} = 2{,}4033 + 0{,}184\,52\ log\ i, & \text{für } 0^\circ\text{ C.,} \\ \mathfrak{P} = 2{,}1320 + 0{,}126\,05\ log\ i, & \text{„ } 40^\circ\text{ C.,} \end{cases} \\
1/2\ \text{n-}Na_2SO_4 &\begin{cases} \mathfrak{P} = 3{,}3108 + 0{,}416\,83\ log\ i, & \text{„ } 0^\circ\text{ C.,} \\ \mathfrak{P} = 2{,}9827 + 0{,}295\,72\ log\ i, & \text{„ } 40^\circ\text{ C.,} \end{cases} \\
1/2\ \text{n-}Li_2SO_4 &\begin{cases} \mathfrak{P} = 3{,}3298 + 0{,}376\,97\ log\ i, & \text{„ } 0^\circ\text{ C.,} \\ \mathfrak{P} = 3{,}0242 + 0{,}292\,20\ log\ i, & \text{„ } 40^\circ\text{ C.,} \end{cases} \\
1/2\ \text{n-}(NH_4)_2SO_4 &\begin{cases} \mathfrak{P} = 2{,}9093 + 0{,}300\,21\ log\ i, & \text{„ } 0^\circ\text{ C.,} \\ \mathfrak{P} = 2{,}6901 + 0{,}214\,15\ log\ i, & \text{„ } 40^\circ\text{ C.} \end{cases}
\end{aligned}$$

Die Logarithmen sind Briggische, die Einheit ist Volt.

In allen Fällen sinkt auch der Factor von $log\ i$ mit steigender Temperatur. Wir müssen also annehmen, dass mit steigender Temperatur auch die Ionenconcentrationen Aenderungen erfahren, die den Einfluss dieser Temperatur selbst sogar überwiegen. Für Salze, deren Polarisation von der Stromstärke nicht erheblich abhängt, wozu namentlich die Schwermetallsalze gehören, giebt Jahn folgende Zusammenstellung der Temperaturcoëfficienten (vergl. auch S. 842 ff.):

Salze	$-\frac{d\mathfrak{P}}{d\vartheta}$
Kupfersulfat	0,0038 Volt
Zinksulfat	0,0035 „
Cadmiumsulfat	0,0038 „
Kupfernitrat	0,0035 „
Bleinitrat	0,0035 „
Silbernitrat	0,0025 „

Mit Ausnahme von Silbernitrat kommt allen anderen Stoffen fast gleiche Abnahme der Zersetzungsspannung mit steigender Temperatur zu.

Berechnet man nach der Helmholtz'schen Formel, S. 886, Gleichung 128), indem man unter P die Zersetzungsspannung versteht, die Zersetzungswärme und vergleicht sie mit der calorimetrisch von Thomsen ermittelten Wärme, so erhält man folgende Zusammenstellung nach den Ergebnissen des Herrn Garrard [2]) an reinen geschmolzenen Salzen:

[1]) l. c. (S. 1108). — [2]) Zeitschr. f. Elektrochem. 6, 214 (1899).

Salz	Temperatur °C.	$\mathfrak{P}$ Volt	$-\frac{d\mathfrak{P}}{d\vartheta}$ Volt	Q Calorien berechnet	Q Calorien calorim.
Chlorsilber	560	0,752	0,000 65	29,8	28,1
Bromsilber	597	0,446	0,000 73	25,2	25,2
Jodsilber	646	0,295	0,000 65	20,3	18,2
Jodblei	495	0,396	0,000 77	45,6	44,6
Chlorblei	608	0,850	0,000 89	75,5	75,7

Aus der Uebereinstimmung der beiden letzten Zahlenreihen zieht Jahn mit Recht den Schluss, dass bei so geringen Stromstärken, wie sie bei der Bestimmung der Zersetzungspunkte in Frage kommen, die Vorgänge bei der Polarisation als umkehrbar angesehen werden dürfen. Und dieses haben ja auch die Untersuchungen des Herrn Wolf Johannes Müller für die normale Polarisation an Zink und Manganelektroden erwiesen.

Hiermit in Verbindung steht folgende Betrachtung, die von Herrn Bodländer[1]) herrührt. Da eine polarisirte Zelle völlig wie ein Element sich verhält, haben wir für die elektromotorische Kraft einer solchen Zelle ohne Ueberführung

$$41_1) \qquad P = \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_K} log\frac{\gamma_K}{c_K} + \frac{1}{\varepsilon_A} log\frac{\gamma_A}{c_A}\right).$$

Setzt man

$$42) \qquad \frac{\overline{R}\vartheta}{e\varepsilon_K} log\,\gamma_K = \Pi_K, \quad \frac{\overline{R}\vartheta}{e\varepsilon_A} log\,\gamma_A = \Pi_A,$$

so wird also

$$41_2) \qquad P = \Pi_K + \Pi_A - \frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(\frac{1}{\varepsilon_K} log\,c_K + \frac{1}{\varepsilon_A} log\,c_A\right).$$

Wir nehmen c_K und c_A in Aequivalentmolekelnzahlen und setzen $c_K = c_A = c$; also

$$43) \qquad P = \Pi_K + \Pi_A - \frac{\overline{R}\vartheta}{e} log\,c^{\frac{1}{\varepsilon_K}+\frac{1}{\varepsilon_A}}.$$

Π_K und Π_A bedeuten alsdann die Abscheidungsspannungen des Kation bezw. Anion aus Lösungen, die eine Aequivalentmolekel in der Raumeinheit enthalten. Nach Bestimmungen verschiedener Forscher nimmt Herr Bodländer für diese Spannungen folgende Werthe an:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **27**, 55 (1899).

Ion	Π_K	Ion	Π_K	Ion	Π_A
Na	+ 2,58?	Sn	+ 0,16	SO_4	+ 1,90
Mg	+ 1,47?	H	+ 0,00	Cl	+ 1,31
Al	+ 1,28?	Sb	+ 0,13	Br	+ 0,94
Mn	+ 1,06	Bi	— 0,25	J	+ 0,52
Zn	+ 0,74	As	— 0,31		
Cd	+ 0,38	Cu	— 0,34		
Fe	+ 0,33	Ag	— 0,78		
Tl	+ 0,30	Hg	— 0,79		
Ni	+ 0,22	Pd	— 0,82?		
Co	+ 0,22	Pt	— 0,94?		
Pb	+ 0,17	Au	— 1,10		

Für H ist mit Herrn Nernst $\Pi_K = 0$ gesetzt, die Zahlen beziehen sich also relativ auf diejenige Spannung, bei der H-Ionen aus normaler Lösung abgeschieden werden.

Nun betrachtet der Genannte den Fall, dass man den Wärmewerth der Zersetzungsspannung gleich der Bildungswärme des betreffenden Elektrolyts ansetzen darf, was ja in vielen Fällen zutrifft und in manchen Fällen sehr angenähert stattfindet (S. 851 ff.). Dann ist auch, indem Q die auf ein Aequivalent sich beziehende Bildungswärme bedeutet,

44) $$P = \frac{Q}{230},$$

somit

45) $$\frac{\overline{R}\vartheta}{e}\left(log\, c^{\frac{1}{\epsilon_K}} + \frac{1}{\epsilon_A}\right) = \Pi_K + \Pi_A - \frac{Q}{230}.$$

Wenn nun das Elektrolyt ein schwer lösliches wasserfreies Salz ist, das zudem sich vollständig dissociirt, wird c die Löslichkeit selbst messen und man kann also aus der obigen Formel diese Löslichkeit berechnen. Darauf also kommt Herrn Bodländer's Untersuchung hinaus. Er wendet seine Formel auf eine sehr grosse Zahl von Fällen

Salze	Q	$\frac{Q}{230}$	$\Pi_K + \Pi_A - \frac{Q}{230}$	c berechnet	c beobachtet
NaJ	691	3,00	+ 0,10	8	8,1
$^1/_3$ AlJ$_3$	235	1,02	+ 0,78	10^{10}	sehr gross
$^1/_2$ ZnJ$_2$	246	1,07	+ 0,19	150	„
$^1/_2$ CdJ$_2$	244	1,06	— 0,16	$1{,}6 \times 10^{-2}$	klein
TlJ	302	1,31	— 0,49	6×10^{-5}	25×10^{-5}
$^1/_2$ PbJ$_2$	199	0,86	— 0,17	$1{,}1 \times 10^{-2}$	$0{,}6 \times 10^{-2}$
CuJ	163	0,71	— 0,53	$2{,}5 \times 10^{-5}$	sehr klein
HgJ	141	0,61	— 0,89	$2{,}6 \times 10^{-8}$	„
$^1/_2$ HgJ$_2$	121	0,53	— 0,80	$6{,}4 \times 10^{-10}$	„
AgJ	138	0,60	— 0,86	$3{,}7 \times 10^{-8}$	$0{,}97 \times 10^{-8}$

an. Hier genügt es, eine seiner Zusammenstellungen zu wiederholen, um zu zeigen, wie weit seine Theorie mit der Erfahrung übereinstimmt. Es handelt sich um Jodide. Als Temperatur ist 17° C. angenommen (s. Tabelle a. v. S.).

Die c sind die Zahl Aequivalente im Liter bei Sättigung der Lösung. Die Angaben in den beiden letzten Spalten entsprechen einander ziemlich gut. Man kann die Formel umgekehrt auch benutzen, um aus den gefundenen Löslichkeiten die Grösse P zu berechnen. Der Unterschied dieses berechneten Werthes gegen den Werth von $\frac{Q}{230}$ gestattet nach dem Helmholtz'schen Satze den Temperaturcoëfficienten der Zersetzungsspannung zu ermitteln. So erhält man:

Salz	c	$230\,P$ berechnet	Q gef.	$\frac{dP}{d\vartheta} = \frac{Q - 230\,P}{230\,\vartheta}$
TlJ	$2{,}5 \times 10^{-4}$	286	302	$+ 2{,}4 \times 10^{-4}$ Volt
$^1/_2 PbJ_2$	$0{,}6 \times 10^{-2}$	203	199	$- 0{,}6 \times 10^{-4}$ „
AgJ	$0{,}97 \times 10^{-8}$	154	138	$- 2{,}4 \times 10^{-4}$ „

Bei Thalliumjodid würde hiernach die Zersetzungsspannung mit wachsender Temperatur zunehmen; ein solches Verhalten würde dem sonst festgestellten widersprechen.

Interessant ist noch eine von Herrn Bodländer für Sulfate ausgeführte Berechnung. Er zerlegt die Bildungswärme in zwei Theile, einem Theile Q_1, die Gruppe SO_4 betreffend, einem zweiten Theile Q_2, der sich auf die Verbindung dieser Gruppe mit dem Metall bezieht. Es ist dann

46) $$Q_2 = Q - Q_1, \quad \text{somit} \quad P = \frac{Q}{230} - \frac{Q_1}{230},$$

und da $\frac{Q_1}{230} + \Pi_A$ für alle Sulfate den gleichen Werth hat, genügt es, diese Grösse für ein Sulfat zu kennen. Er berechnet diese Grösse aus den Werthen für Silbersulfat mit $c = 0{,}04$, $Q = 836{,}5$, $P = 1{,}12$ aus der Formel

47) $$\frac{Q_1}{230} + \Pi_A = \frac{Q}{230} - P + \frac{\overline{R}\vartheta}{e} \log c^{2/3}$$

zu 4,30. Damit bekommt er dann:

Salz	$\frac{Q}{230}$	c berechnet	c beobachtet
$^1/_2 Na_2SO_4$	7,15	0,27	1 bis 2
$^1/_2 Tl_2SO_4$	4,62	0,59	0,20
$^1/_2 ZnSO_4$	5,00	5,0	6,2
$^1/_2 PbSO_4$	4,70	$1{,}1 \times 10^{-4}$	$3{,}0 \times 10^{-4}$

Auch hier ist die Uebereinstimmung der beiden Reihen eine ganz gute.

d) Polarisationscapacität.

Da, wie mehrfach hervorgehoben (S. 566), eine Elektrode in Berührung mit einem Elektrolyt einen Condensator darstellt, so haben Elektroden immer eine gewisse Capacität, ob sie polarisirt sind oder nicht. Wir sprechen gleichwohl allgemein von Polarisationscapacität, indem wir darunter diejenige Strommenge verstehen, welche zur Herstellung eines Potentials der Elektrode gegen das Elektrolyt dient. Ist diese Strommenge $\bar{i}$ die Polarisationscapacität einer Elektrode C, der Querschnitt dieser Elektrode q, das nach Durchfluss der Strommenge i erreichte Polarisationspotential V, so haben wir

1) $$\bar{i} = C q V$$

und

2) $$C = \frac{\bar{i}}{q V}.$$

Es bedeute E_0 die polarisirende Kraft, w den Widerstand der Zelle, $\mathfrak{C}$ die Capacität der Zelle, so haben wir nach dem Ohm'schen Gesetz

3) $$E_0 - \frac{1}{q\mathfrak{C}} \int_0^t i\,dt = i\,w,$$

und zugleich ist

4) $$\mathfrak{P} = \frac{1}{q\mathfrak{C}} \int_0^t i\,dt.$$

In dieser einfachen Weise fasst Herr F. Kohlrausch die Verhältnisse auf.

Indessen besteht doch zwischen einem gewöhnlichen Condensator und einem Condensator der hier in Frage kommenden Art ein grundsätzlicher Unterschied. Der erstere ist vollständig bestimmt, wenn seine Grösse und seine Form gegeben ist, falls man von etwaiger Unvollkommenheit der Isolirung der Zwischenschicht absieht. Welchen Werth auch $\bar{i}$ haben mag, V richtet sich immer so ein, dass $\frac{\bar{i}}{qV} = C$ eine Constante ergiebt. Die Elektrode dagegen in Berührung mit dem Elektrolyt mag zwar auch eine unveränderliche Belegung haben, das Material der Elektrode selbst, dann nämlich, wenn die Elektrode fremde Substanz weder in sich aufnimmt, noch aus sich abgiebt, also wenn sie als starrer sich nur als Ganzes ändernder Körper besteht. Die andere Belegung aber besteht (S. 566) aus den betreffenden Ionen des Elektrolyts, und diese können sowohl in ihrer Concentration als in ihrer Zu-

sammensetzung sich im Laufe des Stromganges ändern. Der Vergleich würde also im allgemeinsten Falle nur passen mit einem Condensator, dessen Belegungen keine absoluten Leiter sind, so dass auch ihre Substanz in Frage käme, und deren Substanz durch den Stromgang selbst eine Aenderung erfahren kann und erfährt.

Daraus aber folgt, dass nunmehr der Quotient $\frac{\bar{i}}{qV}$ nicht einen constanten Werth zu haben braucht und man von einer Polarisationscapacität nicht allgemein, sondern immer nur für bestimmte erreichte Polarisationen und unter bestimmten Verhältnissen sprechen kann. Dieses ist von Bedeutung, wenn die Capacität nicht aus der Strommenge ermittelt wird, die zur Herstellung des Polarisationsgrenzwerthes erforderlich ist, sondern nach dem Vorschlage des Herrn F. Kohlrausch[1]) aus Beobachtungen mittelst Wechselströmen.

Ich führe zur Verdeutlichung einige Erfahrungsergebnisse an. An Elektroden, welche Gase occludiren können, sollte die Capacität abhängig sein von der occludirten Gasmenge. Dieses hat Herr Scott[2]) nachgewiesen. Er benutzte $^1/_1$ n-H_2SO_4 als Elektrolyt, eine platinirte Platinspitze als eine, eine grosse platinirte Platte als zweite Elektrode und variirte den Gasgehalt der Spitze dadurch, dass er zugleich mit dem polarisirenden Wechselstrome Gleichstrom mit verschiedener elektromotorischer Kraft durch die Zelle sandte.

Der Gleichstrom erhielt verschiedene elektromotorische Kraft, er polarisirte die Kathode also verschieden stark, wodurch sie sich in verschiedener Weise mit Wasserstoff belud. Er fand so:

Polarisirende Kraft in Volt	Potential der Spitze gegen eine H_2-Elektrode in Volt	Capacität in Mikrofarad
0	— 1,08	16
0,195	— 0,885	15
0,39	— 0,69	24
0,585	— 0,495	28
0,78	— 0,30	98
0,88	— 0,20	184
0,95	— 0,11	232
1,03	— 0,05	192

Die Zahlen der letzten Spalte steigen zugleich mit denen der ersten Spalte, die Capacität wird also durch steigenden Gasgehalt vergrössert.

Auch bei anodischer Polarisation, also steigender Beladung der Spitze mit Sauerstoff, fand sich steigende Capacität, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

[1]) Pogg. Ann. **148**, 443 (1872). — [2]) Wiedem. Ann. **67**, 388 (1899).

Polarisirende Kraft in Volt	Potential der Spitze gegen eine H_2-Elektrode in Volt	Capacität in Mikrofarad
0	— 1,08	1,2
0,195	— 1,275	1,5
0,28	— 1,36	1,5
0,325	— 1,405	1,55
0,39	— 1,47	1,56

Zu gleichen Ergebnissen führten Versuche an Goldelektroden.

Aluminium reihte sich diesen Metallen an, wenn es kathodisch polarisirt wurde. Hier aber handelte es sich nicht um occludirte Gase, sondern um Fortschaffung einer Oxydhaut durch den sich abscheidenden Wasserstoff. Dagegen fiel die Capacität bei steigender anodischer Polarisation. Das steht in Verbindung mit den S. 1021 mitgetheilten Erfahrungen über die Bildung einer isolirenden Schicht an einer solchen Elektrode und sollte sich bei anderen Metallen, die sich unter dem Einflusse des sich abscheidenden Sauerstoffs polarisiren, ebenfalls finden.

Bei Silberelektroden wiederum kommt die Concentration der Metallionen an den Elektroden in Frage. Kathodische Polarisirung von Silber gab fallende Capacität mit steigender polarisirender Kraft, was die folgenden Zahlen erweisen:

Polarisirende Kraft in Volt	Potential der Spitze gegen eine H_2-Elektrode in Volt	Capacität in Mikrofarad
0,39	— 0,69	18,2
0,487	— 0,593	4,96
0,65	— 0,43	4,12
0,78	— 0,30	4,31
0,97	— 0,11	4,11
1,08	0	3,65
1,22	+ 0,14	3,02
1,30	+ 0,22	2,71

Auch bei Blei ist bei kathodischer Polarisation die Concentration der Metallionen entscheidend. Doch waren hier die Versuchsergebnisse nicht entscheidend; die Capacität stieg bald mit wachsender Polarisationskraft, bald fiel sie.

Mit Quecksilberelektroden ist eine sehr grosse Zahl von Versuchen in verschiedenen Quecksilbersalzen ausgeführt worden. Alle jedoch zeigen das gleiche Bild; die Capacität fällt erst mit steigender Polarisation, um dann bei noch weiterer Polarisation wieder zu wachsen. Folgendes diene als Beispiel, den Gang klarzustellen:

Lösung $^1/_{100}$ n-HgJ in $^1/_1$ n-KJ		Lösung $^1/_{100}$ n-HgCNS in $^1/_1$ n-KCNS	
Polarisirende Kraft in Volt	Capacität in Mikrofarad	Polarisirende Kraft in Volt	Capacität in Mikrofarad
0,487	0,598	0,487	0,718
0,513	0,498	0,513	0,601
0,542	0,446	0,542	0,520
0,574	0,422	0,574	0,463
0,609	0,404	0,609	0,421
0,650	0,395	0,650	0,391
0,696	0,405	0,696	0,382
0,750	0,421	0,750	0,386
0,812	0,463	0,812	0,390
0,886	0,535	0,886	0,404
0,975	0,630	0,975	0,426
		1,08	0,513

Hier hat also die Capacität nach Polarisirung zu gewisser Höhe ein Minimum. Herr Scott hat auch den Einfluss des Druckes auf die Capacität untersucht, einen solchen aber mit Sicherheit nicht feststellen können; die Capacität änderte sich bei Druckvermehrung bis zu 800 Atmosphären nur unmerklich.

Die Untersuchungen des Herrn Scott entsprechen Bestimmungen des Herrn Schönherr [1]), der an blankem Platin in Schwefelsäurelösung einen mit der Zeit stark anwachsenden Abfall der Capacität nach frischem Ansetzen der Zelle feststellte; sie ging in einer Versuchsreihe innerhalb einer Stunde fast auf die Hälfte ihres Betrages herunter und wuchs, wenn man die Elektrode polarisirte.

Weitere Untersuchungen des Herrn Max Wien werden später mitgetheilt (S. 1142 ff.).

Aus allen diesen Beobachtungen kann man nur schliessen, dass die Capacität einer Elektrode von sehr vielen Umständen abhängig ist und man nicht erwarten darf, für alle Fälle passende Formeln zu finden.

Herr Warburg [2]) hat auf diese Verhältnisse hingewiesen und sie noch durch Inbetrachtziehung auch der Diffusion erweitert. Es werden umkehrbare Elektroden angenommen, die sich nur als Ganzes ändern können. Ist der Wechselstrom ein Sinusstrom

5) $$i = a \sin m t,$$

so setzt Herr F. Kohlrausch zu Folge seiner Grundgleichung unter 4)

[1]) Ann. d. Phys. 6, 116 (1901). — [2]) Sitzber. d. phys. Ges. zu Berlin 15, 120 (1896); Wiedem. Ann. 67, 493 (1899).

$$6) \qquad \mathfrak{P} = \frac{a}{\mathfrak{C} q} \int_0^t \sin mt\, dt,$$

also

$$7) \qquad \mathfrak{P} = \frac{a}{\mathfrak{C} mq} \sin\left(mt - \frac{\pi}{2}\right).$$

Diese Beziehung würde besagen, dass die Phase der Polarisation gegen die des Stromes um $\frac{\pi}{2}$ verschoben ist. Herr Max Wien[1]) und Herr Orlich[2]) hatten schon gefunden, dass diese Verschiebung geringer ist und zwischen 0 und $\frac{\pi}{2}$ liegt. Sie setzten demgemäss:

$$8) \qquad \mathfrak{P} = \frac{a}{\mathfrak{C} mq} \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)\right],$$

so dass das Maximum der Polarisation früher eintreten würde, als nach der Kohlrausch'schen Formel 7).

Die Elektrode stelle eine grosse ebene Fläche dar, der Strom fliesse in geraden zu ihr senkrechten Linien. Der Vorgang an der Elektrode sei auch umkehrbar, so dass, wie in der Helmholtz'schen Betrachtungsweise, der ganze Vorgang wie in einer Concentrationsänderung des Elektrolyts an ihr bestehend, aufgefasst werden kann.

Wir sehen von der etwaigen Mitwirkung des Lösungsmittels ab. Die Concentration des Elektrolyts an der Elektrode sei c. Der Strom i wird verbraucht einerseits um diese Concentration zu ändern, andererseits um die Ladung unseres Condensators dem neuen Potentialwerth anzupassen. Da der letztere Theil beträgt $Cq\frac{dV}{dt}$, wenn mit C die Capacität der Doppelschicht der Elektrode bezeichnet wird, so haben wir nach dem Faraday'schen Gesetze:

$$9) \qquad \frac{dc}{dt} = \frac{1}{\varepsilon e}\left(i - Cq\frac{dV}{dt}\right).$$

Es wird angenommen, dass an der Elektrode ein stationärer Zustand sich herstellt, dann muss die Aenderung der Concentration aus Elektrolyse durch Aenderung aus Diffusion ausgeglichen werden. Hiernach hätten wir, wenn die Richtung der Stromlinien von der Elektrode fort mit z bezeichnet wird und z seinen Ursprung von der Oberfläche der Elektrode nimmt, falls D der Diffusionscoefficient ist:

$$10_1) \qquad Dq\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} + \frac{1}{\varepsilon e}\left(i - Cq\frac{dV}{dt}\right) = 0.$$

Dazu kommt die Diffusionsgleichung:

---

[1]) Wiedem. Ann. 58, 37 (1896). — [2]) Dissertation, Berlin 1896.

11) $$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial z^2}.$$

Nimmt man als Strom i einen Sinusstrom nach Gleichung 5) an, so findet Herr Warburg als Integral der letzten Differentialgleichung, mit dem auch der vorletzten Gleichung genügt werden kann:

12) $$c = c_0 + Ae^{-\alpha z}\cos(mt - \alpha z + \varphi).$$

c_0 ist der Werth von c für $z = \infty$, d. h. in hinlänglicher Entfernung von der Elektrode, und α ist gleich:

13) $$\alpha = \sqrt{\frac{m}{2D}}.$$

Herr Warburg setzte zuerst von vornherein:

14) $$\varphi = \frac{\pi}{4}.$$

Später[1]) jedoch liess er diese specielle Annahme als nicht nöthig fallen. Macht man:

15) $$\frac{dV}{dt} = \left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{z=0},$$

so geht die Gleichung 10_1) über in:

10_2) $$Dq\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0} = -\frac{1}{\varepsilon e}\left[\alpha \sin mt - Cq\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}\left(\frac{\partial c}{\partial t}\right)_{z=0}\right],$$

und wenn man in diese Gleichung die Werthe für $\left(\frac{\partial c}{\partial z}\right)_{z=0}$ und $\left(\frac{\partial c}{\partial}\right)_{z=0}$ einführt, erhält man:

16) $$tang\,\varphi = \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\,C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}},$$

17) $$A = -\frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\frac{1}{\sqrt{1 + \left[1 + \frac{\sqrt{2}}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{z=0}\right]^2}}$$
$$= -\frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\sin\varphi$$

und wir bekommen an der Elektrode, für $z = 0$:

18) $$c - c_0 = \frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\sin\varphi\,\sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)\right].$$

Für nicht zu starke Ströme darf man:

[1]) Ann. d. Physik 6, 125 (1901).

19) $$\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} = \frac{V_{s=0} - V_{s=\infty}}{c_{s=0} - c_0} = \frac{\mathfrak{P}}{c_{s=0} - c_0},$$

also

20) $$\mathfrak{P} = (c_{s=0} - c_0)\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}$$

setzen. Damit folgt aus 18):

21) $$\mathfrak{P} = \frac{\alpha\sqrt{2}}{q\varepsilon e}\frac{1}{\sqrt{mD}}\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} \sin\varphi \sin\left[mt - \left(\frac{\pi}{2} - \varphi\right)\right].$$

Diese Formel stimmt der Form nach mit der empirischen auf eine Elektrode bezogenen Formel unter 8) überein, und es ist somit bei $\alpha = a$:

22) $$\mathfrak{C} = \frac{\varepsilon e}{\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}\sqrt{2}} \frac{\frac{1}{\sqrt{\frac{m}{D}}}}{\sin\varphi},$$

eine Gleichung für die Polarisationscapacität.

Wenn nach Herrn F. Kohlrausch φ so klein sein sollte, dass es vernachlässigt werden kann, muss zu Folge 16) die Grösse

$$\frac{1}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\, C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}$$

sehr gross sein gegen 1. Alsdann wird nach 17):

23) $$\sin\varphi = \frac{1}{\frac{\sqrt{2}}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\, C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}}$$

und

24) $$\mathfrak{C} = C.$$

Die Polarisationscapacität würde gleich der Capacität der Doppelschicht sein, und zugleich hätte die Polarisationscapacität eine Phasenverschiebung $\frac{\pi}{2}$ gegen den Strom. Soll dagegen Herrn Warburg's Annahme unter 14) mit $\varphi = \frac{\pi}{4}$ stattfinden, so muss $\frac{1}{\varepsilon e}\sqrt{\frac{m}{D}}\, C\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0}$ umgekehrt sehr klein gegen 1 und $\sin\varphi = \frac{1}{\sqrt{2}}$ sein. Alsdann wäre:

25) $$\mathfrak{C} \doteq \frac{\varepsilon e}{\left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{x=0}} \frac{1}{\sqrt{\frac{m}{D}}}.$$

Die Polarisationscapacität und die Polarisation hätten gegen den Strom nur eine Phasenverschiebung von $\frac{\pi}{4}$.

Beachtet man noch, dass nach den bekannten Gleichungen man setzen kann:

$$26) \qquad V = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \log \frac{c}{\gamma},$$

so ist, wenn die Dissociation als von der Concentration unabhängig angesehen werden darf:

$$27) \qquad \left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} \frac{1}{c_0},$$

und nach Herrn Warburg:

$$28) \qquad \mathfrak{C} = \frac{\varepsilon^2 e^2}{\overline{R}\vartheta} c_0 \sqrt{\frac{D}{m}} = \varepsilon^2 L c_0 \sqrt{n}.$$

Mit L ist eine Function der Temperatur und der Diffusion, mit n die Schwingungszahl des Stromes bezeichnet. Die Grösse, deren Betrag klein sein soll gegen 1, ist nun:

$$29) \qquad \frac{1}{\varepsilon e} \sqrt{\frac{m}{D}} C \left(\frac{\partial V}{\partial c}\right)_{s=0} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon^2 e^2} \sqrt{\frac{m}{D}} \frac{1}{c_0} C = \frac{C}{\mathfrak{C}},$$

also muss C klein sein gegen $\mathfrak{C}$, d. h. die Warburg'sche Annahme greift Platz, wenn die Capacität der Doppelschicht an der Elektrode klein ist gegen die Polarisationscapacität der Zelle, die F. Kohlrausch'sche dagegen, wenn beide Capacitäten gleich gross sind. So verschieden ist die Deutung. Und im ersten Falle muss sich die Polarisationscapacität umgekehrt proportional der Quadratwurzel der Schwingungszahl des Stromes finden, im zweiten Falle dagegen constant sein. Gewöhnlich wird gesagt, dass nach 28) das eine oder das andere stattfinde, je nachdem c_0 gross oder klein sei, das hat auch einen Sinn, da wir die Concentration auch in Molekelnzahlen messen können. Bei kleinen Ionenconcentrationen würde also die F. Kohlrausch'sche, bei grossen solchen Concentrationen die Warburg'sche Annahme Platz greifen. Einiges hängt auch von der Diffusion ab; ist diese gering, so sollte man bei allen Concentrationen constante Polarisationscapacität erhalten; ist sie umgekehrt sehr bedeutend, auch umgekehrt bei allen Concentrationen nur variable Polarisationscapacität.

Die so tragisch in ihrer Blüthe hingegangene Fräulein Else Neumann[1]) hat die Warburg'sche Theorie an der Hand von Entwickelungen des Hern F. Kohlrausch[2]) über die Bewegungen in Elektrolyten sehr erweitert und durch eine Reihe experimenteller Untersuchungen gestützt. Wegen der theoretischen Berechnungen und der Grundlagen für die Messungen sei auf die sehr werthvolle Arbeit verwiesen. Zunächst wird gezeigt, dass bei bestimmter Anfangsconcentra-

[1]) Wiedem. Ann. 67, 500 (1899). — [2]) Ibid. 62, 229 (1897).

tion des Elektrolyts und variabler Schwingungszahl des polarisirenden Stromes zu Folge Gleichung 28) die Grösse $\frac{\mathfrak{C}}{\sqrt{n}}$ sich constant ergiebt und *tang* φ ebenfalls constant und nach Gleichung 14) sich gleich 1 findet.

Die Versuche sind zuerst mit Hg_2SO_4, in verdünnter Schwefelsäure gelöst, und mit Quecksilberelektroden bei gewöhnlicher Temperatur ausgeführt. Es genügt, einige Ergebnisse mitzutheilen.

$\frac{10^6}{m}$	$\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m} \times 10^{13}}{\cos \varphi}$	*tang* φ
1129	359	0,96
1050	357	0,97
885	357	0,95
845	351	1,00
714	355	0,98
639	355	1,01
507	355	0,98

Obwohl die Zahlen in der ersten Spalte auf die Hälfte ihres Betrages herabgehen, sind die Zahlen sowohl der zweiten Spalte als auch die der dritten unter sich fast gleich, ausserdem findet sich im Durchschnitt *tang* $\varphi = 0{,}979$ statt 1, also nur um 0,021 abweichend. Andere Lösungen des gleichen Elektrolyts mit anderen Concentrationen führten zu gleichen Ergebnissen. Es musste nun $\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m}}{c_0}$ ebenfalls constant sein. Folgende Zusammenstellung zeigt, dass auch diese Bedingung oft erfüllt ist.

Specifisches Gewicht der Lösung	Gramm Sulfat im Liter c'	$\mathfrak{C}\sqrt{m} \times 10^{13}$	$\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m}}{c'} \times$ *Const.*
1,105	0,441	178	404
1,05	0,289	120	418
—	0,233	95,6	419
1,03	0,159	67,2	420
1,01	0,056	34,2	613

c' ist der Concentration des Elektrolyts, c_0, proportional gesetzt. Die vier ersten Zahlen der letzten Spalte stimmen mit einander gut überein, die letzte Zahl weicht freilich von ihnen ab.

Entsprechende Versuche wurden mit Silberelektroden angestellt und mit Silbernitrat in verdünnter Salpetersäure. Hier fanden sich

grössere Abweichungen von den Warburg'schen Annahmen. In welchem Sinne sie verliefen, zeigt folgende Zusammenstellung für eine der Versuchsreihen:

$\frac{10^6}{m}$	$\frac{\mathfrak{C}\sqrt{m}}{\cos\varphi} \times 10^{13}$	$tang\ \varphi$
2348	133	0,953
1406	128	0,918
1073	129	0,914
589	125	0,863
452	119	0,849

In den beiden letzten Spalten fallen die Zahlen systematisch. Und dieses zeigt sich auch in allen anderen Versuchsreihen. Demnach wächst die Polarisationscapacität langsamer als die Quadratwurzel der Schwingungszahl des polarisirenden Stromes, und die Phasenverschiebung der Polarisation gegen den Strom nimmt mit fallender Schwingungszahl von $\frac{\pi}{4}$ gegen $\frac{\pi}{2}$ zu. Es nähern sich also die Verhältnisse den von Herrn F. Kohlrausch angenommenen, je geringer die Wechselzahl des polarisirenden Stromes ist.

Fräulein Neumann hat die Formel 28) auch benutzt, um für dieses Elektrolyt $\mathfrak{C}$ zu berechnen und die erhaltene Zahl mit den mittleren Ergebnissen der Versuche zu vergleichen. Sie findet aus der Berechnung $\mathfrak{C} = 492 \times 10^{-10}$ in absoluten Einheiten, während drei Versuchsreihen im Durchschnitt 507×10^{-10} ergaben, mit der berechneten Zahl auffallend genau übereinstimmend.

Die beschriebenen Versuche waren mit schwachen Strömen ausgeführt. Bei anderen Versuchen wurden stärkere Ströme angewendet. Die Theorie erleidet eine gewisse Modification, weil dann die Gleichung 21) nicht mehr zutrifft. Diese Modification ist schon von Herrn Warburg angegeben. Sie betrifft die Umrechnung von c auf $\mathfrak{P}$. Man muss von der strengeren Formel:

$$\mathfrak{P} = \frac{\overline{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{c}{\gamma}$$

ausgehen, welche

$$c = \gamma e^{\frac{\mathfrak{P}\varepsilon e}{\overline{R}\vartheta}}$$

ergiebt. Diese Grösse wird in die Gleichung 18) eingeführt. Reihenentwickelungen gestatten dann auch hier explicite Formeln zu gewinnen. In der Warburg'schen Anschauung und unter gewissen Versuchsbedingungen finden sich die früheren Formeln wieder, nur in etwas verwickelterer Abhängigkeit von den entscheidenden Versuchsgrössen. Auch hier entsprach die Theorie der Erfahrung.

Von anderen Untersuchungen erwähne ich die des Herrn F. Krüger[1]) an Quecksilberelektroden mit Quecksilbersulfat, aufgelöst in Schwefelsäurelösung. Sie geben eigentlich das gleiche, wie die Untersuchungen des Fräulein Else Neumann. Doch beziehen sie sich auf die Capacität unpolarisirter Elektroden wie polarisirter, da ja die Elektroden unter allen Umständen wie Condensatoren sich verhalten.

Durchmesser der Hg-Elektrode 2,5 mm				Durchmesser der Hg-Elektrode 4,5 mm			
unpolarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,651 Volt		kathodisch polarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,448 Volt		unpolarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,651 Volt		kathodisch polarisirt, Pot. gegen H_2-Elektrode — 0,448 Volt	
n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$	n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$	n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$	n	$\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$
500	416	—	—	500	986	—	—
200	434	250	351	250	1106	250	349
125	440	125	259	125	1240	125	275
62,5	466	62,5	184	62,5	1280	62,5	218

Man sieht, bei unpolarisirter Elektrode steigt die Grösse $\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$ mit fallender Schwingungszahl des Stromes, bei polarisirter fällt sie, jedoch ist Steigen und Fallen nach Herrn F. Krüger nicht als erheblich anzusehen. Für $tang\,\varphi$ erhielt der Genannte im ersten Beispiel mit unpolarisirten Elektroden:

n	500	250	125	62,5
$tang\,\varphi$ . .	1,212	1,185	1,185	1,206

also constante Werthe, und es war hier die Phasenverschiebung des Potentials gegen den Strom sogar geringer als $\frac{\pi}{4}$. In einem anderen Falle fand sich bei kathodisch polarisirter Elektrode mit + 0,469 Volt Potential gegen eine H_2-Elektrode und bei einem Durchmesser der Elektrode von 1,15 mm:

n	250	125	62,5
$tang\,\varphi$ . .	0,1305	0,1322	0,1296.

Auch hier also Constanz des Werthes, aber die Phasenverschiebung des Polarisationsmaximums erheblich grösser als $\frac{\pi}{4}$ und nahezu gleich dem F. Kohlrausch'schen Werth $\frac{\pi}{2}$.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 45, 1 (1903).

Weitere Untersuchungen des Genannten betrafen die Verhältnisse, ebenfalls an Quecksilberelektroden, in $\frac{1}{100}$ n HgCNS gelöst in $\frac{1}{1}$ n KCNS, ferner von $\frac{1}{100}$ n HgJ_2 gelöst in $\frac{1}{1}$ n KJ, $\frac{1}{100}$ HgS gelöst in $\frac{1}{1}$ n K_2S. Auch hier fand sich die Grösse $\frac{\mathfrak{C}}{\cos\varphi}\sqrt{m}$ steigend mit fallender Schwingungszahl des Stromes, wenn die Elektrode unpolarisirt war und fallend, wenn sie kathodisch polarisirt wurde. Von dieser Regel findet sich unter 100 Versuchen nur eine einzige Ausnahme. Wegen der Erweiterung der Theorie behufs Berücksichtigung auch der Dissociation muss auf die Abhandlung verwiesen werden.

Endlich seien noch erwähnt die Ergebnisse, zu denen Herr Max Wien[1]) gelangt ist. Er theilt alle Flüssigkeitszellen in drei Gruppen ein. Zellen nach Art einer Zelle mit verdünnter Schwefelsäure und mit Platinelektroden, sie haben geringe Capacität und kleine Phasenverschiebung $\left(\text{für sie läge also } \varphi \text{ in der Nähe von } \frac{\pi}{2}\right)$. Zellen mit Elektroden vom Metall des Salzes oder mit sonst unpolarisirbaren Elektroden (also mit Elektroden erster und zweiter Art nach Nernst), die Polarisationscapacität ist gross, die Phasendifferenz beträgt fast $\frac{\pi}{4}$ $\left(\text{also auch } \varphi = \frac{\pi}{4}\right)$. Zellen mit platinirten oder polarisirten Elektroden, sie zeigen hohe Phasendifferenz und von der Schwingungszahl des Stromes stark abhängige Polarisationscapacität. Auf Zellen besonders der zweiten Art bezöge sich Herrn Warburg's Theorie. Ganz wird sich wohl diese Eintheilung nicht aufrecht erhalten lassen. Die Ergebnisse, zu denen Herr F. Krüger gelangt ist, widersprechen ihr zum Theil.

Als Elektrolyt diente Schwefelsäure bester Leitfähigkeit, als Elektrode Palladium, wegen seiner grossen Absorptionsfähigkeit für Wasserstoff. Um die Abhängigkeit vom gewöhnlich occludirten Wasserstoff zu ermitteln, wurden Versuche mit blanken Palladiumelektroden im unbehandelten Zustande und nach Ausglühen gemacht. Es ergab sich:

n	$\mathfrak{C}$	φ
Elektroden nicht behandelt		
256	16,5	4° 10′
1024	14,9	3° 30′
Elektroden ausgeglüht		
256	33,6	3° 30′
1024	30,0	3° 10′

[1]) Ann. d. Phys. 8, 372 (1902).

	nach 15 Stunden	
n	$\mathfrak{C}$	φ
256	13,2	3° 10′
1024	12,2	2° 50′
	Elektroden wieder ausgeglüht	
256	10,7	5° 30′
1024	10,1	4°,30′
	nach 2 Stunden	
256	9,5	4° 20′

Das Ausglühen hatte also hier zunächst eine starke Steigerung der Capacität zur Folge. Sie wird darauf zurückgeführt, dass der Wasserstoff der Bunsenflamme, die zum Ausglühen benutzt wurde, in das Palladium drang und dass ausserdem das Palladium durch eintretende Risse eine Oberflächenvermehrung erfuhr. Die Steigerung ging nachher zurück und liess sich nicht wieder herstellen. Die Schwingungszahl des Stromes übte hier keinen besonderen Einfluss, da die Zahlen nur wenig fallen, wenn diese Schwingungszahl auf das Vierfache steigt.

Nun wurde die Palladiumelektrode, dadurch, dass sie als Kathode bei elektrolytischer Wasserzersetzung diente, mit Wasserstoff gesättigt. Es ergab sich:

	Vor der Sättigung mit H_2; geglüht und ausgekocht	
n	$\mathfrak{C}$	φ
256	22,9	4° 50′
	nochmals geglüht und ausgekocht	
256	21,9	5° 20′.
	Mit H_2 gesättigt	
256	86,8	10° 10′
	ausgekocht	
256	89,8	6° 20′.

Die Sättigung mit H_2 hat also die Capacität sehr erhöht; und diese Erhöhung konnte durch späteres Auskochen zur Entfernung des H_2 nicht wieder rückgängig gemacht werden. Die Sättigung hat auch die Phasenverschiebung erhöht, diese aber wurde durch die nachträgliche Auskochung wieder stark verringert. Eine zweite Versuchsreihe ergab:

	Vor der Sättigung mit H_2 und nach Ausglühen	
n	$\mathfrak{C}$	φ
256	274	4° 0′
	Mit H_2 gesättigt	
1024	1330	9° 50′
256	1520	8° 50′
64	1580	11° 40′
	Elektrisch ausgeglüht	
256	286	4° 0′

Die Capacität ist durch die Sättigung mit H_2 wieder stark gestiegen, nach dem elektrischen Ausglühen aber, wodurch allein H_2 ausgetrieben

werden konnte, wieder gefallen. Ausserdem steigt sie zwar mit abnehmender Schwingungszahl, aber nur um 16 Proc., während sie theoretisch den vierfachen Betrag hätte erreichen sollen. Die Grösse φ hat ebenfalls nach Sättigung mit H_2 zugenommen und nach Ausglühen den früheren Werth wieder erreicht. Auch sie steigt mit abnehmender Schwingungszahl.

Aehnliche Versuche wurden mit platinirten Platinelektroden ausgeführt. Es fand sich:

Unmittelbar nach Einsetzen der Elektroden		
n	$\mathfrak{C}$	φ
64	468 000	50° 10′
½ Stunde später		
64	39 100	28° 40′
256	24 300	22° 40′
Nach Auswaschen und Auskochen		
64	34 500	29° 30′
256	21 600	26° 20′
4 Stunden später		
64	21 500	30° 20′
Mit H_2 gesättigt		
64	366 000	30° 30′

Sodann mit Palladiumelektroden, die mit Palladiumschwarz überzogen waren. Das Schwarz wurde stufenweise vermehrt:

Nach 30 Secunden		
n	$\mathfrak{C}$	φ
1024	8 070	29° 20′
256	12 600	21° 10′
64	15 700	17° 10′
Nach 90 Secunden		
256	33 400	23° 40′
64	46 400	19° 0′
Nach 3,5 Minuten		
256	58 700	29° 0′
64	93 400	32° 40′
Nach 8,5 Minuten		
256	71 600	38° 30′
64	142 000	38° 20′

In allen Reihen steigt die Capacität mit fallender Schwingungszahl und mehr der Theorie entsprechend wie in den früheren Versuchen, ja bei der letzten Reihe sogar genau in dem Maasse wie die Theorie es verlangt. Im Uebrigen hängt sie sehr stark von dem Grade der Schwingung ab.

Zuletzt sei noch eine Reihe dargestellt, die sich über mehrere Tage erstreckte. Die Elektroden waren vorher mit Palladiumschwarz überzogen, so dass sie gut mit H_2 gesättigt waren.

n	$\mathfrak{C}$	φ
1 Stunde nach Ansetzen der Zelle		
1024	37 500	56° 0′
256	108 000	77° 0′
64	437 000	84° 0′
6 Stunden später		
1024	13 500	41° 0′
256	40 500	69° 0′
64	151 000	82° 20′
Nach weiteren 24 Stunden		
1024	6 860	32° 30′
256	16 300	58° 10′
64	52 500	78° 20′
Nach weiteren 2 Tagen		
1024	6 630	15° 40′
256	11 700	27° 20′
64	24 100	48° 30′
Nach Auskochen und Austrocknen		
1024	6 830	14° 50′
256	11 400	17° 10′
64	14 300	13° 0′

Der Zustand der Elektrode strebt einer Constanz zu unter steter Verringerung der Capacität und des Werthes φ. Letzteres bedeutet, dass die Phasenverschiebung der Polarisirung gegen den Strom sich mehr und mehr von $\frac{\pi}{2}$ entfernt. Ausserdem zeigt sich, dass die Capacität hier vielfach erheblich rascher wächst, als die Quadratwurzel der Schwingungszahl abnimmt.

Nach alledem wird man kaum sagen können, dass die Theorie den so verwickelten Erscheinungen quantitativ in allen Fällen zu folgen vermag. Qualitativ scheint sie immer gute Dienste zu leisten[1]).

e) Polarisationsstrom, Depolarisation, Reststrom.

Schliesst man eine polarisirte Zelle, so fliesst durch den Draht und die Zelle ein Strom, der den durch die Polarisation herbeigeführten Zustand allmählich aufhebt und die Zelle in den Zustand versetzt, in dem sie sich vor der Polarisation befand. Dieser Strom ist der Polarisationsstrom und er läuft dem Polarisirungsstrom entgegengerichtet. Er depolarisirt die Zelle wie der Polarisationsstrom sie polarisirt hat. Ueber diesen Polarisationsstrom ist an sich nichts weiter zu bemerken, denn die polarisirte Zelle ist ein galvanisches Element wie jedes andere Element. Sie wird im Gegensatz zu den Elementen, die von vorherein mit elektromotorischer Kraft versehen sind und die man Primär-

[1]) Vergl. noch eine Arbeit von Albert Löb in Zeitschr. f. Elektrochem. 12, 79 (1906); ferner eine solche von Gurdry, Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 177 (1905).

elemente nennt, als Secundärelement bezeichnet. Die sogenannten Accumulatoren gehören dazu. Die Gesetze für ihre Wirksamkeit sind die gleichen wie die für Primärelemente. Sie richten sich also ganz nach der Art der Polarisation und wir haben unter ihnen dieselben Gattungen wie unter den Primärelementen. Indessen können diese Secundärelemente auch wie Condensatoren behandelt werden, die sich entladen, und Herr F. Krüger [1]) hat nachgewiesen, daß theoretisch und experimentell auch alle Entladungen bei ihnen so vorgehen können, wie es bei Condensatoren beispielsweise auch oscillatorisch zu geschehen pflegt. Diese Untersuchung ist von grossem Interesse, fällt aber schon ausser der Aufgabe dieses Werkes.

Allmähliche Entladung, Depolarisation kann auch bei offener Zelle vor sich gehen. Besteht die Polarisation in einer Beladung der Elektroden mit Gasen, so bedarf es eines gewissen Druckes, diese Gase in die Elektroden hineinzuzwingen, welchen eben die polarisirende Kraft leistet, die Gase wirken mit Gegendruck und wenn die Kraft aufgehört hat, treibt der Gegendruck die Gase zurück in die Lösung, in der sie absorbirt werden.

Wir haben also hier eine Depolarisation durch Diffusion der Gase aus der Elektrode in die Lösung hinein und es hängen die Gesetze dieser Depolarisation von denen der Diffusion ab.

Eingehend sind diese Verhältnisse von Herrn K. R. Klein [2]) studirt. Die Elektroden waren Platin oder Quecksilber und sie wurden immer als grosse und als kleine Elektrode zusammengestellt, um nur die Polarisation der letzteren zu berücksichtigen zu brauchen. Polarisirt wurde mit etwa 0,2 Volt, so dass die Polarisation als ebenso gross angesehen werden konnte. Die Depolarisation wurde ermittelt, wenn sie 0,1 Volt betrug, die Polarisation also von 0,2 auf 0,1 Volt gesunken war. Sie hing nun von sehr vielen Umständen ab.

Sie trat in vielen Fällen um so langsamer ein, je länger polarisirt worden war. In anderen Fällen jedoch war sie wenigstens bei nicht zu kurzer Dauer der Polarisirung unabhängig von dieser Dauer. Ersteres fand statt mit Lösungen von H_2SO_4, $NaNO_3$, $NaCl$, $NaC_2H_3O_2$, $MgSO_4$ u. a.; die Geschwindigkeit der Depolarisation ging auf die Hälfte bis ein Viertel herab, wenn statt 10 Secunden 60 Secunden hindurch polarisirt war. Letzteres trat ein bei Lösungen von Na_2CO_3, $NaHO$, $NaBr$ und NaJ. Bei ihnen fand auch die Depolarisation sehr rasch statt, schon nach 0,7 bis 1 Secunde war sie erfolgt, während in den ersteren Elektrolyten die Depolarisationsdauer zwischen 3 und 16 Secunden betrug, bei einer Polarisationsdauer von 10 Secunden und

[1]) Ann. d. Phys. 21, 701 (1906). — [2]) Wiedem. Ann. 62, 259 (1897).

zwischen 13 und 37 Secunden bei einer solchen von 60 Secunden. Indessen gingen diese Zeiten nicht proportional, in NaCl war die Depolarisationsdauer 3,1 und 12,7 Secunden, in $Mg(NO_3)_2$ fand sie sich zu 5,5 und 8,5 Secunden. In dieser Abhängigkeit von der Polarisationsdauer spricht sich die Abhängigkeit von der erreichten Ladung aus.

Erheblich ist die Einwirkung einer Erwärmung auf die Depolarisationsdauer, letztere nimmt rasch ab mit steigender Temperatur.

Folgende Tabelle enthält eine Zusammenstellung für Platinelektroden, welche sowohl den Einfluss der Polarisationsdauer als auch den der Temperatur klarstellt und ausserdem den Unterschied zwischen kathodischer und anodischer Depolarisation darthut:

Elektrolyt 0,05 n	Oberfläche der Elektroden in qmm		Polarisationsdauer							
			10 Secunden				60 Secunden			
			Depolarisationsdauer t in Secunden							
	Grosse Elektrode	Kleine Elektrode	Kathodisch		Anodisch		Kathodisch		Anodisch	
			τ^0 C.	t	τ^0 C.	t	τ^0 C.	t	τ^0 C.	t
H_2SO_4 . . .	3025	12,8	0,5	23,0	1,0	90,1	1,0	33,9	2,3	159,0
			21,0	14,3	17,0	42,3	18,4	17,4	17,0	120,7
			41,0	4,9	42,5	8,9	41,0	7,4	41,0	19,6
Na_2SO_4 . .	3308	17,4	2,8	48,2	0,0	175,5	4,0	79,0	0,0	334,2
			14,0	26,3	18,0	116,1	14,5	38,6	19,3	274,7
			42,5	9,3	46,0	22,9	38,5	17,8	42,5	27,0
$NaNO_3$ . .	3308	16,5	9,3	39,3	8,5	167,2	9,8	48,9	8,5	260,4
			19,2	28,0	18,9	61,3	17,5	40,9	19,5	197,3
			36,0	23,1	35,0	39,0	40,0	36,4	34,7	55,7
Na_2CO_3 . .	3306	13,2	8,0	4,4	8,3	86,0	9,0	4,9	8,5	146,6
			16,5	2,0	17,3	33,4	16,5	2,3	18,0	48,3
			38,2	0,8	37,3	11,2	—	—	41,0	17,5
NaHO . . .	3306	18,6	8,5	1,1	8,5	128,4	8,6	11,3	8,5	206,3
			16,5	0,8	17,6	66,2	16,5	8,1	18,8	111,6
			38,2	0,8	37,3	20,8	43,5	5,1	44,0	27,4
HCl	3306	15,9	0,5	49,3	3,0	182,6	2,0	100,2	1,0	285,3
			14,5	36,2	16,5	106,9	16,8	78,5	16,9	226,0
			38,0	13,1	38,0	25,5	41,0	25,0	36,0	40,7
NaCl . . .	3025	9,2	10,0	50,8	8,8	395,1	9,5	85,0	8,5	840,4
			18,7	31,3	20,0	182,0	17,3	63,9	19,4	460,5
			40,0	18,6	42,0	48,8	41,8	26,3	48,0	65,0
NaBr . . .	3306	11,4	10,0	68,4	8,8	171,7	9,0	161,0	8,5	256,9
			18,9	38,3	19,0	154,0	17,3	94,6	19,0	229,0
			43,2	28,0	48,0	113,4	45,0	43,0	38,0	169,5
NaJ	2541	13,8	0,5	71,0	—	—	0,2	168,0	—	—
			19,3	62,0	—	—	20,9	112,0	—	—
			50,0	40,0	—	—	52,0	96,0	—	—

Es ist von besonderem Interesse, zu sehen, um wie viel langsamer die anodische Depolarisation verläuft als die kathodische; namentlich in niedrigen Temperaturen bleibt sie sehr stark hinter dieser zurück. Doch sind die Verhältnisse nach den Elektrolyten sehr verschieden; von zwei Elektrolyten, wie HCl und NaCl, mit fast gleich rascher kathodischer Depolarisation hat das letztere nach einer Polarisirung von 10 Secunden Dauer eine nur halb so schnelle anodische Depolarisation und bei einer Polarisirungsdauer von 60 Secunden durchschnittlich eine nur ein Drittel so grosse. Ebenso ist das Verhältniss zwischen NaBr und NaCl. Auch wächst die anodische Depolarisationsdauer nicht zugleich mit der kathodischen, wie das Beispiel von $NaNO_3$ und NaBr zeigt. Mit steigender Temperatur scheinen sich anodische und kathodische Depolarisation erheblich zu nähern, doch ebenfalls nach den Elektrolyten in verschiedenem Maasse. Ueberhaupt sind festere Zahlenverhältnisse kaum zu construiren; so hat NaBr langsamere kathodische Depolarisation als HCl, dagegen raschere anodische u. s. f.

Den Einfluss der Temperatur auf die Depolarisation hat auch Herr Abegg[1]) festgestellt. An Platinelektroden in mit Alkohol versetzter Schwefelsäurelösung fand er bei einer Polarisation von 0,9 Volt nach vier Minuten unter 15,5° C. eine Depolarisation von 0,2 Volt, unter — 87° C. eine solche von nur 0,03 Volt. Das entspricht den obigen Verhältnissen. Herr Abegg zieht den interessanten Schluss, dass es möglich sei, „sich in den Elektrolyt- oder Polarisationscondensatoren bei tiefen Temperaturen nahezu ideale Condensatoren für geringe Spannungen von enormer Capacität zu verschaffen". In der That ist ja die freiwillige Depolarisation praktisch bei den Sammelbatterien von der allergrössten Bedeutung und es bestehen hierüber ausserordentlich viele Untersuchungen, die jedoch nicht hierher gehören.

Herr Klein hat auch eine Theorie des Depolarisationsvorganges gegeben, auf die mit einigen Worten einzugehen ist. Er nimmt den Fall einer Elektrode, auf deren Oberfläche durch Polarisation das Metall eines Salzes abgeschieden wird. Ist u die Dichtigkeit des Metallsalzes an der kleinen, u_0 die an der grossen (unveränderlich gedachten) Elektrode, so haben wir nach der Theorie der Concentrationselemente ohne Ueberführung, bei hinlänglich gleicher Dissociation an beiden Elektroden

$$1) \qquad \mathfrak{P} = C \log \frac{u_0}{u}.$$

Der Gang von u mit der Zeit ist freilich nicht bekannt, die einfachste Annahme wäre die der Proportionalität mit der Concentrationsdifferenz. Also wird gesetzt

[1]) Wiedem. Ann. 62, 249 (1897).

2) $$\frac{du}{dt} = \alpha (u_0 - u),$$

woraus folgen würde

3) $$u = u_0 - (u_0 - u_1)\, e^{-\alpha t},$$

u_1 ist der Wert von u an der kleinen Elektrode zu Beginn der Depolarisation.

Nach Gleichung 1) haben wir hiernach

4) $$\mathfrak{P} = C \log \frac{u_0}{u_0 - (u_0 - u_1)\, e^{-\alpha t}} = - C \log \left[1 - \left(1 - \frac{u_1}{u_0}\right) e^{-\alpha t}\right].$$

Ist E_0 die polarisirende Kraft, die in allen Beispielen unterhalb der Abscheidungsspannung lag, so gilt die Beziehung

5) $$E_0 = - C \log \frac{u_1}{u_0}.$$

Also

6) $$\mathfrak{P} = E_0 \frac{\log (1 - b\, e^{-\alpha t})}{\log (1 - b)},$$

woselbst

7) $$b = 1 - e^{-\frac{E_0}{C}}$$

gesetzt ist. Die Grössen b und α sind als unbekannte Constanten behandelt und aus den Beobachtungen selbst ermittelt. Die Formel 6) passt sich den Beobachtungen gut an, wie folgende Zusammenstellung lehrt. Die Polarisationsdauer betrug 10 Secunden, die Lösungen waren 0,05 normalig.

Pt-Elektrode in Na_2SO_4.

Kathodisch, Temperatur 14° C. $b = 0{,}999\,40$, $\alpha = 0{,}000\,968\,1$			Anodisch, Temperatur 18° C. $b = 0{,}999\,83$, $\alpha = 0{,}000\,117\,64$		
t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt		t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0	0,202	0,202	0	0,202	0,202
1*	0,176*	0,176	3*	0,176*	0,176
4	0,158	0,158	9	0,158	0,156
7,5	0,139	0,132	25	0,139	0,134
12	0,121	0,120	58	0,121	0,116
25*	0,101*	0,101	110*	0,101*	0,101
42	0,088	0,087	192	0,088	0,088

Die mit dem Asterisk bezeichneten Beobachtungen dienten zur Berechnung der Constanten. Wegen der Anwendung derartiger Beobachtungen auf die Berechnung der Dielektricitätsconstante der Flüssig-

Hg-Elektrode in $NaNO_3$.

Kathodisch, Temperatur 21,3° C. $b = 0{,}997\,75$, $\alpha = 0{,}003\,408$			Anodisch, Temperatur 20,5° C. $b = 0{,}999\,48$, $\alpha = 0{,}001\,186$		
t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt		t in Secunden	$\mathfrak{P}$ Volt	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
0	0,202	0,202	0	0,202	0,202
1	0,176	0,176	1	0,176	0,170
2*	0,156*	0,156	2*	0,156*	0,156
4	0,136	0,137	4,5	0,136	0,137
7,3	0,120	0,120	9	0,120	0,120
13,5	0,101	0,101	20	0,101	0,100
24	0,084	0,083	40	0,084	0,084
41*	0,067*	0,067	71*	0,067*	0,067
70	0,054	0,051	130	0,054	0,052
110	0,039	0,038	214	0,039	0,040

keiten bei verschiedenen Temperaturen sei auf die S. 1148 angeführte Arbeit des Herrn Abegg verwiesen.

Die freiwillige Depolarisation bewirkt, daß man zur Aufrechterhaltung einer bestimmten Polarisation eines Zusatzstromes bedarf, der also bei der Ladung einer Secundärbatterie als Stromverlust auftritt. Man nennt diesen Zusatzstrom den Reststrom, er bleibt auch übrig, wenn man eine Zelle unterhalb der Zersetzungspannung hält, so daß der polarisirende Strom nicht hindurch kann. In welcher Weise die Depolarisation bewirkt wird, ist für das Wesentliche nicht von Belang. Elektrolysirt man Wasser, so daß die Elektroden sich mit Wasserstoff und Sauerstoff beladen, so diffundiren diese Gase zurück in das Elektrolyt gegen einander und sie können auch an einer Elektrode, wenn diese katalytisch wirkt, wieder zu Wasser vereinigt werden. In diesem Falle wird der Reststrom durch Diffusion erhalten. Befindet sich ferner in einem Bleiaccumulator ein Eisensalz, so wird es an der Kathode zu Ferrosalz (z. B. zu $FeCl_2$) reducirt, diffundirt zur Anode, wird dort zu Ferrisalz (z. B. $FeCl_3$) oxydirt, diffundirt zurück zur Kathode, um dort wieder reducirt zu werden u. s. f. Hier ergiebt sich der Reststrom aus Diffusion und chemischen Umwandlungen eines Depolarisators.

Die erste Grundlage zu einer Theorie des Reststromes hat Herr Nernst gegeben. Von Jahn[1]) rührt eine allgemeine Auseinandersetzung darüber her. Es sei eine Lösung von Kaliumnitrat, KNO_3, gegeben, welche als Depolarisator etwas Silbernitrat enthält, die Elek-

[1]) Grundriss der Elektrochemie, S. 417 (1905). Vorher in Zeitschr. f. physik. Chem. 25, 366 (1898), mitgetheilt von Herrn Ernst Salomon.

troden mögen aus Silber bestehen. Dann kommen die Ionen K und NO_3 aus schon mehrmals hervorgehobenen Gründen nicht in Betracht, und der Strom wird allein durch die Umladung und Abscheidung der Silberionen an der Kathode und die Auflösung von Silberionen an der Anode unterhalten. Dadurch entsteht eine fortschreitende Verarmung der Lösung an Silbersalz an der Kathode und eine Anreicherung an der Anode; die Zelle wird zum Concentrationselement, und es wird bei schwacher Aussenkraft die Potentialdifferenz dieses Elements entgegengerichtet gleich der polarisirenden Aussenkraft sein. Durch das Concentrationsgefälle entsteht aber eine Diffusion des Silbersalzes von der Anode zur Kathode, die also die Polarisation aufzuheben strebt, und es muss ein stationärer Zustand eintreten, wenn an der Kathode in bestimmter Zeit gerade so viel Silber entladen und abgeschieden wird, als von der Anode her mit dem Silbersalz hinzudiffundirt. Dadurch ist also ein Strom bestimmt, eben der Reststrom.

Nach früheren Darlegungen (S. 1025) haben wir für die Anzahl der durch einen Querschnitt q des Elektrolyts in Richtung x des Stromes in der Zeiteinheit gehenden Silberionen

8) $$N_{Ag} = -q\left(\bar{R}\vartheta\frac{\partial c_{Ag}}{\partial x} + \varepsilon e c_{Ag}\frac{\partial V}{\partial x}\right)\dot{l}_{Ag},$$

und entsprechend, da die Kalium- und Nitrationen wie ruhend angesehen werden dürfen:

9) $$0 = -q\left(\bar{R}\vartheta\frac{\partial c_K}{\partial x} + \varepsilon e c_K\frac{\partial V}{\partial x}\right)\dot{l}_K,$$

10) $$0 = -q\left(\bar{R}\vartheta\frac{\partial c_{NO_3}}{\partial x} - \varepsilon e c_{NO_3}\frac{\partial V}{\partial x}\right)\dot{l}_{NO_3}.$$

Zugleich ist

11) $$c_{Ag} + c_K = c_{NO_3} = c.$$

Hiernach geben die drei Gleichungen addirt

12) $$\frac{N_{Ag}}{q\,\dot{l}_{Ag}} = 2\,\bar{R}\vartheta\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Im stationären Zustande ist N_{Ag} proportional der Stärke des Reststromes i_R. Setzen wir also

13) $$\frac{n}{\bar{R}\vartheta q\,\dot{l}_{Ag}} = +\alpha,$$

woselbst n die Zahl der von der Stromeinheit in der Zeiteinheit gelösten Zahl Silbermolekeln ist, so haben wir

13') $$N_{Ag} = -\alpha i_R,$$

und es wird zu Folge Gleichung 8) und 12)

14) $$\alpha i_R = \bar{R}\vartheta\frac{\partial c_{Ag}}{\partial x} + \frac{\varepsilon e}{\bar{R}\vartheta}c_{Ag}\frac{\partial V}{\partial x},$$

15) $$\alpha i_R = 2\frac{\partial c}{\partial x}.$$

Die Richtung x geht von der Anode aus. Wir setzen dort $c = c'$, und erhalten aus 15)

16) $$c - c' = \frac{\alpha i_R}{2} x.$$

Weiter addiren wir die beiden Gleichungen 8) und 9) und ziehen die Gleichung 10) ab. Wegen Gleichung 11) folgt dann

17) $$\frac{N_{Ag}}{q i_{Ag}} = 2 \varepsilon e c \frac{\partial V}{\partial x},$$

oder nach Gleichung 13)

18) $$\alpha i_R = \frac{2 \varepsilon e}{\overline{R} \vartheta} c \frac{\partial V}{\partial x},$$

und nach Gleichung 16)

19) $$\frac{\partial V}{\partial x} = \frac{\overline{R} \vartheta}{2 \varepsilon e} \frac{\alpha i_R}{c' + \frac{\alpha i_R}{2} x} = \frac{\overline{R} \vartheta}{\varepsilon e} \frac{1}{x + \frac{2 c'}{\alpha i_R}}.$$

Diesen Werth setzen wir in die Gleichung 14) ein und erhalten zur Bestimmung von c_{Ag} die Formel

20) $$\alpha i_R = \frac{\partial c_{Ag}}{\partial x} + c_{Ag} \frac{1}{x + \frac{2 c'}{\alpha i_R}}.$$

Das Integral dieser Gleichung ist[1])

21) $$c_{Ag} = C \frac{1}{x + \frac{2 c'}{\alpha i_R}} + \frac{1}{2} \alpha i_R \left(x + \frac{2 c'}{\alpha i_R} \right),$$

C giebt die Integrationsconstante. Bedeutet λ den Abstand der beiden Elektroden, c_{Ag} die Concentration der Silberionen an der Kathode, c'_{Ag} die an der Anode, so haben wir

22) $$c'_{Ag} = \frac{C}{\frac{2 c'}{\alpha i_R}} + c',$$

23) $$c_{Ag} = \frac{C}{\lambda + \frac{2 c'}{\alpha i_R}} + c' + \frac{\alpha i_R}{2} \lambda.$$

Hieraus folgt als Gleichung für i_R

24) $$c'_{Ag} - c' = \left(c_{Ag} - c' - \frac{\lambda \alpha i_R}{2} \right) \left(1 + \frac{\lambda \alpha i_R}{2 c'} \right),$$

[1]) Jahn hat ein anderes Integral, das aber der Differentialgleichung nicht genügt. In Folge dessen unterscheiden sich auch die weiteren Formeln von den hier oben und später mitgetheilten.

und mit

25) $$\frac{c'_{Ag}}{c'} = \gamma', \quad \frac{c^{\cdot}_{Ag}}{c'} = \gamma^{\cdot},$$

26) $$\frac{\lambda \alpha i_R}{2 c'} = \xi$$

wird

27) $$\gamma' - 1 = (\gamma^{\cdot} - 1 - \xi)(1 + \xi),$$

als Gleichung für $1 + \xi$. Aus dieser folgt

28) $$1 + \xi = \frac{\gamma^{\cdot}}{2} \pm \sqrt{1 - \gamma' + \frac{\gamma^{\cdot 2}}{4}}.$$

Da die Grössen γ kleine Zahlen bedeuten, kann nur das positive Zeichen in Frage kommen. Lässt man auch Quadrate dieser Zahlen fort, so folgt

29) $$\xi = \frac{\gamma^{\cdot} - \gamma'}{2},$$

also für die Stärke des Reststromes[1])

30) $$i_R = \frac{1}{\alpha \lambda}(c^{\cdot}_{Ag} - c'_{Ag}).$$

Um noch die nicht bekannten Grössen $c^{\cdot}_{Ag}$ und c'_{Ag} zu eliminiren, leitet Jahn noch zwei weitere Formeln ab. Er bemerkt, dass die Gesammtconcentration der Silberionen in der Lösung eine Aenderung nicht erfährt, indem die sich an der Kathode abscheidenden Ionen durch an der Anode sich auflösende ersetzt werden. Nennen wir diese Gesammtconcentration $c^{(0)}_{Ag}$, so haben wir also

31) $$\frac{1}{\lambda}\int_0^{\lambda} c_{Ag}\, dx = c^{(0)}_{Ag}.$$

Nach Einsetzung des Werthes von c_{Ag} zu Folge Gleichung 21) folgt

32) $$\frac{1}{\lambda}\left(C \log \frac{\lambda + \frac{2c'}{\alpha i_R}}{\frac{2c'}{\alpha i_R}} + \frac{1}{4}\alpha i_R \lambda^2 + c'\lambda \right) = c^{(0)}_{Ag},$$

also für hinlänglich kleine Beträge von i, nach 22)

$$c'_{Ag} - c' = c^{(0)}_{Ag} - c' - \alpha i_R \frac{\lambda}{4},$$

oder

33) $$c'_{Ag} = c^{(0)}_{Ag} - \alpha i_R \frac{\lambda}{4}$$

als Gleichung für c'_{Ag}.

[1]) Diese Schlussformel stimmt mit der Jahn'schen Schlussformel.

Eine dritte Formel endlich ergiebt sich daraus, dass das Element als Concentrationselement wirkt. Die Gegenwart des Kaliumnitrats soll diese Wirkung nicht beeinflussen, da dieses Nitrat überall gleich concentrirt ist. Wir haben also

$$34) \qquad \mathfrak{P} = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{c'_{Ag}}{c_{Ag}} = \frac{\bar{R}\vartheta}{\varepsilon e} log \frac{c^{(0)}_{Ag} - \alpha i_R \frac{\lambda}{4}}{c_{Ag}},$$

wodurch c_{Ag} bestimmt ist.

Man bekommt so

$$35) \qquad c_{Ag} = c'_{Ag}\, e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\bar{R}\vartheta}},$$

und nach Gleichung 30)

$$36_1) \qquad i_R = \frac{1}{\alpha\lambda} c'_{Ag}\left(-1 + e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\bar{R}\vartheta}}\right)$$

$$= \frac{1}{\alpha\lambda}\left(c^{(0)}_{Ag} - \frac{1}{4}\alpha i_R \lambda\right)\left(-1 + e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\bar{R}\vartheta}}\right),$$

woraus dann folgt

$$36_2) \qquad i_R = -\frac{4 c^{(0)}_{Ag}}{\alpha\lambda} \frac{1 - e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\bar{R}\vartheta}}}{3 + e^{-\mathfrak{P}\frac{\varepsilon e}{\bar{R}\vartheta}}}.$$

Die Grösse $\frac{2}{\alpha}$ ist bei 18° C. für Silber

$$\frac{2}{\alpha} = q \,.\, 831{,}5 \times 10^5 \times 291 \times \frac{0{,}011183}{107{,}93} \times \frac{55{,}93}{9658} \times 10^{-13} = 0{,}272\, q.$$

Jahn findet abweichend

$$37) \qquad i_R = -2{,}72 \frac{c^{(0)}_{Ag} q}{\lambda} \frac{10^{\frac{\varepsilon}{0{,}058}} - 1}{10^{\frac{\varepsilon}{0{,}058}} + 1}.$$

Diese Jahn'sche Gleichung hat Herr Cotterell[1]) auch auf Grund einer Diffusionstheorie des Reststromes abgeleitet. Der Genannte kommt zunächst aus den Stephan'schen Berechnungen zu der Beziehung

$$38) \qquad i_R = A(c_1 - c_0)\sqrt{\frac{D}{\pi t}},$$

welche gelten soll, wenn die Polarisation nur an einer Elektrode (etwa einer Spitze) stattfindet, an der anderen Elektrode (etwa einer Platte) aber alles sich so gut wie gar nicht zu ändern hat. Nach dieser Formel sollte dann unter stationären Verhältnissen $i_R\sqrt{t}$ constant sein. Das findet auch bis zu einem gewissen Grade statt, wie folgende Zahlen erweisen, die aus Beobachtungen an einer $^1/_{100}$ n-H_2SO_4-Lösung erhalten sind, welche mit K_2SO_4 als Depolarisator gesättigt war. Die

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 42, 385 (1903).

angewandte elektromotorische Kraft betrug 0,1 Volt, die Elektroden waren amalgamirte Zinkplatten. Es fand sich, wenn die Zeit in Minuten, die Stärke des Reststromes in willkürlicher Einheit gemessen wurde:

t	i_R	$i_R\sqrt{t}$	t	i_R	$i_R\sqrt{t}$
1	33,4	33,4	121	2,62	28,8
4	14,75	29,5	144	2,38	28,6
9	8,93	26,8	1225	0,811	28,4
16	6,60	26,4	1296	0,786	28,3
25	5,54	27,7	1444	0,763	29,0
36	4,40	26,6	1722	0,706	29,3
49	3,66	25,6	2500	0,572	28,6
64	3,57	28,6	2810	0,557	29,6
81	3,20	28,8	2852	0,498	26,6
100	2,88	28,8	3844	0,431	26,7

Diese Zahlen beziehen sich auf den Gang des Reststromes mit der Zeit, ehe stationäre Verhältnisse erreicht sind, und es nimmt also in der That die Stärke dieses Stromes ab, wie die Quadratwurzel aus der Dauer dieses Stromes zunimmt.

Herr Grassi[1]) hat auch Jahn's Formel unter 37) für den stationären Reststrom geprüft, und zwar für das Elektrolyt, für welches Jahn die Constanten angab. Die Lösung war an KNO_3 gesättigt, $AgNO_3$ wurde variirt. Zwei Versuchsreihen seien angeführt:

$c_{Ag}^{(0)} = 0{,}71\times10^{-5}$; $\lambda = 0{,}9$; $q = 1{,}9$ $E = 0{,}098$ Volt; $lim\, i_R$ nach 37) $= 35{,}3\times10^{-6}$ Ampère				$c_{Ag}^{(0)} = 1{,}8\times10^{-5}$; $\lambda = 0{,}55$; $q = 1{,}76$ $E = 0{,}184$ Volt; $lim\, i_R$ nach Formel 37) $= 15{,}9\times10^{-5}$ Ampère			
t Min.	i_R	t Min.	i_R	t Min.	i_R	t Min.	i_R
0,5	194×10^{-6}	80	50×10^{-6}	0,25	266	15	28,1
1,25	149×10^{-6}	95	48×10^{-6}	0,5	175	20	23,6
2,25	132×10^{-6}	110	46×10^{-6}	0,75	136,8	25	20,5
5	120×10^{-6}	170	38×10^{-6}	1	115,5	30	19,0
10	101×10^{-6}	250	33×10^{-6}	1,25	101,8	40	17,5
15	92×10^{-6}	270	32×10^{-6}	1,5	92,7	50	16,7
26	79×10^{-6}	310	31×10^{-6}	2	81,3	60	16,1
35	70×10^{-6}	370	$30{,}5\times10^{-6}$	3	61,6	75	15,8
45	64×10^{-6}	490	—	4	54,7	90	15,7
55	58×10^{-6}	1270	29×10^{-6}	5	48,6	120	15,5
65	54×10^{-6}			7	41,2	180	15,6
				10	33,6	240	15,2

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 44, 460 (1903).

Ein Grenzwert für den Reststrom ist angedeutet und sein Betrag entfernt sich nicht sehr von dem nach Jahn's Theorie berechneten. Dieser letztere wird freilich unterschritten. Doch mag das an den gemachten Vernachlässigungen[1]) liegen.

Unbequem für die Theorie scheint mir die Gleichung 19), welche die Potentialvertheilung logarithmisch von dem Abstand der betreffenden Stelle von der Ausgangselektrode abhängig macht.

Eine weitere Untersuchung rührt von Herrn Nernst[2]) im Verein mit Herrn Merrian her. Herr Nernst bestimmt den Reststrom nach der Gleichung

$$39) \qquad i_R = \frac{1}{a} q \frac{D}{86400} \frac{c^{(0)} - c}{\lambda},$$

woselbst a das elektrochemische Aequivalent der bei Einheit der Concentration im Cubikcentimeter enthaltenen Stoffmenge des Depolarisators ist, $\frac{D}{86400}$ den Diffusionscoëfficienten in $\frac{\text{qcm}}{\text{Tag}}$ darstellt, c_0 die Gesammtconcentration des Depolarisators, c die Concentration an der betreffenden depolarisirten Elektrode bezeichnet. „Wenn die elektromotorische Kraft hinlänglich gross ist, um an der Elektrode eine im Verhältniss zu c_0 verschwindend kleine Concentration c hervorzubringen, und wenn andererseits dieselbe nicht so gross gewählt wird, dass neue elektrolytische Erscheinungen auftreten können, so ergiebt sich die Stromintensität unabhängig von der elektromotorischen Kraft." Die vereinfachte Formel lautet also

$$40) \qquad i_R = \frac{1}{a} q \frac{D}{86400} \frac{c_0}{\lambda} = A c_0,$$

und der Reststrom wäre proportional der Gesammtconcentration. Folgende Versuche sind mit Silbernitrat als Depolarisator angestellt. Die Elektroden waren hier und auch in den folgenden Untersuchungen Platinelektroden.

c_0	$i \times 10^6$ Ampère	
	beob.	ber.
0,000 001 19	2,94	2,68
0,000 003 06	7,35	7,10
0,000 005 27	11,65	11,8
0,000 009 40	21,2	21,2
0,000 011 5	25,6	25,8
0,000 020 5	47,0	46,0

[1]) Ausserdem auch an den, wie ich glaube, nicht ganz zutreffenden Jahn'schen Formeln. Die Formel 36_2) giebt kleinere Grenzwerthe für i_R und zwar fast um ein Drittel kleinere. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 235 (1905).

Bemerkt wird, dass unter den Bedingungen des Versuches — es stand einer grossen Elektrode eine kleine gegenüber — λ nicht die ganze Dicke der Schicht zwischen beiden Elektroden zu bedeuten brauche, sondern nur eine dünne Schicht in unmittelbarer Umgebung der kleinen Elektrode, weil nur in dieser Nähe Diffusion zu erwarten sei. Diese Schicht fand sich aus der Formel von der Ordnung $^1/_{1000}$ cm.

Andere Depolarisatoren waren Jod, Brom und Chlor, in den Lösungen ihrer mit etwas HCl angesäuerten Kalisalze. Auch hier herrschte im Allgemeinen gute Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung, nur die Ergebnisse mit Chlor stimmten nicht ganz mit den Berechnungen überein.

Von besonderem Interesse sind die Versuche mit Kaliumpermanganat als Depolarisator. Es fand sich

c_0	$i_R \times 10^4$ Ampère	
	beob.	ber.
0,000066	8,0	7,6
0,000129	15,6	14,7
0,000202	27,0	23,0
0,000332	41,8	37,9
0,000341	45,8	38,8
0,000370	43,8	42,3
0,005120	630,0	585,0

Und so kann man mit den Erfolgen dieser Theorie und der anderen Berechnungsweisen einigermaassen zufrieden sein, wenn auch vieles noch undurchsichtig und wegen der Complicirtheit der Vorgänge schwer zu entwirren ist.

NAMEN- UND SACHREGISTER

ZU ALLEN DREI BÄNDEN (I BIS III).

A.

Abegg II, 581 ff.; III, 18, 171 ff., 174 ff., 654, 771 ff.; 938 f., 1147, 1150.
Abel III, 933 f.
Abkühlungsgesetz I, 259; II, 400.
Abscheidungsspannung III, 1095, 1096.
—, anodische und kathodische III, 1099.
— und Concentration III, 1105 f.
— — Elektrolyt III, 1096, 1105.
— — elektromotorische Kraft III, 1098, 1099, 1124 f.
— — Polarisation III, 1095.
— — Stromstärke III, 1105 f., 1107 ff.
— — Temperatur III, 1125 f.
Absolute Temperatur I, 11, 21, 25, 122.
— —, thermodynamische I, 11, 21, 25; II, 1 ff.; III, 495.
— —, —, Berechnung nach Jochmann II, 5 ff., 13, 17.
— —, —, — — W. Thomson-Joule II, 5 ff.
— —, — Definition I, 21, 25; II, 1 f.
— —, — Scala der II, 3.
— —, thermokinetische I, 11, 151, 384; II, 18 ff.
— —, —, Berechnung nach W. Thomson II, 18.
— —, —, — — Weinstein II, 19 ff.
— —, Vergleichung der thermodynamischen und thermokinetischen II, 22 ff.
Absorption II, 431.
—, Henry'sches Gesetz der II, 432 ff., 437.
— in Lösungen II, 436 ff.
— und Druck II, 432, 436.
— — Temperatur II, 435 ff.
— von Gasgemischen II, 436.
Absorptionscoëfficient II, 431, 434.
— und Salzgehalt II, 438.
Absorptionsvermögen II, 436.
Accumulator III, 1145.
Active Molekeln III, 14.
Activirbarkeit III, 1122.
Activitätscoëfficient III, 14, 113 ff., 579.
— und van't Hoff'scher Factor i III, 14.
Activität und Dissociation bezw. Association III, 14, 80.
Aequivalent, elektrochemisches III, 648, 804 f., 806, 818.
Aequivalentleitfähigkeit s. Elektrolyte.
Aequivalentzahl III, 580.
Aether III, 183, 221 f.
Affinität III, 779 ff.
—, Bestätigung der Theorien III, 142, 785, 792.
—, Theorie von Arrhenius III, 779 ff.
—, — — Ostwald III, 785 ff.
—, Umsetzungen zwischen Säuren, Basen und Salzen III, 783 ff.
— und Dissociation III, 782 ff.
— — freie Energie III, 790 ff.
— — Leitfähigkeit III, 785 ff.
— — Reactionsfähigkeit III, 782 ff.
— — Verdünnungsgesetz III, 785, 790.
Affinitätscoëfficient III, 785 ff.
— der Basen III, 789.
— — Säuren III, 786 ff.
Aggregatzustände.
—, Aenderung der, s. Verdampfung, Verflüssigung, Schmelzung, Erstarrung.
—, als Phasen II, 263.
—, Coexistenz der II, 261 ff., 329.
—, Energie der II, 261, 271.
—, Entropie der II, 261, 264.
—, Gleichgewicht der II, 262.
—, Potential, auch freie Energie der II, 271.
—, Stabilität der II, 266 ff., 270 ff.
—, Thermodynamische Flächen und Linien der II, 265 ff.
Akunoff III, 971.
D'Alembert'sches Princip I, 29.

Alexejew II, 439 f., 499.
Amagat I, 361, 364, 366, 390 ff., 394 ff., 402, 409, 415, 419, 448 ff., 458, 462, 469, 470 ff., 475, 482 f.; II, 14, 28 ff., 31, 39, 145, 149, 206, 237 f.
Amalgam II, 450.
Amalgamelemente s. Galvanische Elemente.
Amaury I, 437; II, 138.
Ammermüller II, 209.
Ampère III, 181.
Ampère (Stromeinheit) III, 234 ff.
Andrews I, 387 ff., 390 ff., 394 ff., 413, 414 ff., 419, 469, 479; II, 15, 456, 553.
Ångström II, 458.
Anion II, 126; III, 496.
Anionelemente III, 912 ff.
Anionogen III, 912.
Anode III, 566.
Antoine II, 161, 165.
Arbeit I, 8.
—, äussere I, 23, 74 ff., 76; II, 272 f., 316.
— der Gase I, 215, 245 f.
—, innere I, 255 ff.; II, 314 ff.
— und freie Energie I, 98, 101; II, 271, 320.
— — Schmelzung II, 228 ff.
— — Verdampfung I, 429, 434; II, 156.
— — Verflüchtigung II, 258.
— — Zustandsänderung II, 271.
Archibald, H. A. II, 485; III, 545.
Arndtsen III, 474 f.
Arons, L. II, 563.
Arrhenius, Svante II, 487 ff., 581, 586; III, 2 f., 14, 98, 100, 103, 115, 139 ff., 142, 161 ff., 169, 496, 550, 552, 557, 588, 608 f., 651, 654, 739 ff., 743 f., 748 f., 751, 754, 779 ff., 833.
Arrhenius'sches Gesetz s. Ionenleitung.
Association II, 51, 459 s. Dissociation.
Aston II, 485.
Atmosphärendruck I, 127.
Atomconcentration II, 450.
Atomvolumen II, 209.
Atomwärme II, 213, 216.
Auerbach, F. III, 475 ff.
—, G. III, 810.
Auflösung, chemische III, 143 ff., 146, 1020.
Auflösungsgeschwindigkeit II, 406, III, 1021 ff.
Ausdehnungscoëfficient I, 80.
Ausdehnungswärme I, 77, 109.
Ausfallgeschwindigkeit II, 404 f.
Ausfällung II, 447, 448, 449.
Ausfallwärme III, 141.
Ausfrieren II, 572 ff.
—, gemeinschaftliches II, 578; III, 178 f.
Auskrystallisiren II, 572 ff.
— und Gang des Gefrierpunktes II, 583 ff.
Auwers III, 177 f.
Avenarius II, 32; III, 354, 442.
Avidität III, 141 f., 779.
— und Dissociation III, 142, 780.
— — Isohydrie III, 781 ff.
Avogadro'sches Gesetz I, 125, 160; II, 450.
— — in Lösungen III, 9 ff.
Ayrton III, 434.

B.

Babo I, 323, 328; II, 82, 88.
Babo'sche Regel II, 557 ff., 569; III, 49.
Bader III, 687.
Baeyer II, 231.
Baille III, 250.
Bakhuis-Roozeboom II, 329, 334 ff., 339 ff.
Bancroft III, 702 f., 944, 951 ff.
Barget II, 101.
Barlow, C. III, 403.
Barmwater III, 16, 765 f.
Barnes III, 890.
Bartoli II, 138, 153.
Barus II, 238 f., 256, 292.
Bassett III, 555, 627, 635.
Battelli I, 368, 369, 395, 420, 421, 440, 452, 458, 469, 481; II, 286.
Baumgarten II, 138.
Beckmann III, 176.
Becquerel III, 354.
Bède II, 55.
Beetz III, 475.
Behn III, 1048, 1058 f.
Behrend III, 1017.
Beilstein II, 107.
Bein, W. III, 621 ff.
Bender II, 464, 748, 753.
Benedicks II, 450, 476.
Bénoit III, 471, 474.
Bernouilli's Gastheorie I, 133.
Berthelot II, 426, 450.
Bertrand II, 158 ff.
Bethmann III, 687.
Beweglichkeiten s. Ionen und Ueberführungszahlen.
Bewegungsgebiete II, 193.
Bewegungsgleichungen I, 31.
— der Gase I, 252 ff.
— — — nach G. Kirchhoff I, 252 ff.
— — — — Maxwell I, 276 ff.
— — — — — Weinstein I, 303 ff.
Biegung II, 281.
Bijl III, 464.
Bildungsgeschwindigkeit II, 407, 408, 409; s. auch Reactionsgeschwindigkeit.

Bildungsspannung III, 1095.
Bildungswärme III, 135, 140.
Billitzer III, 422 ff.
Biltz III, 716.
Bindel II, 496, 501.
Biot I, 449.
Blasius II, 189.
Blümcke II, 458.
Bock II, 435.
Bodenstein I, 247; III, 1066 ff.
Bodländer III, 1128 ff., 1130 f.
Bogojawlensky II, 402, 408; III, 561.
Bohr II, 435.
Boltzmann I, 7, 302; II, 188; III, 269, 320, 325, 368.
Boltzmann's Gastheorie I, 134; II, 18, 26, 42, 130 ff.
Bose, v. III, 457, 471, 474, 938 f., 964 f., 971, 1103 f.
Bousfield III, 558, 639, 699.
Bouty III, 844.
Boyle-Gay-Lussac'sches Gesetz I, 121, 360 ff.; II, 11, 39, 457; III, 245.
Brandenburg III, 448, 460.
Brander III, 999.
Braun, F. II, 457, 503 ff.; III, 371, 846, 851 ff., 859 ff.
Bray III, 827.
Bredig III, 16 f., 564, 643, 644 f., 687 ff., 789 ff.
Brill III, 1083.
Brillouin III, 515 f., 520.
Brislee III, 1123.
Brönstedt III, 1085.
Brückner III, 790.
Brühl II, 443 ff.; III, 521.
Bruner II, 406.
Budde III, 360 ff., 362, 376.
Buff II, 808.
Buignet II, 460, 499.
Bunsen II, 234, 431.
Bussy II, 460, 499.

C.

Cady III, 343, 541, 628, 636, 985.
Cagniard de Latour I, 417.
Cailletet I, 447, 449, 452, 469, 470; II, 159, 441.
Calorie I, 9.
Campetti III, 621 f., 628.
Capacität, elektrische III, 231 f., 244.
Capacitätscoëfficienten III, 244.
Capillarität, Satz von W. Thomson II, 70, 155.
—, Theorie nach Gauss I, 51; II, 41 ff., 59, 62 ff.
—, — — Gibbs II, 43, 66 ff., 323.
—, — — Laplace II, 43 ff., 47; III, 17.
—, — — Poisson II, 452; III, 25.
Capillarität, Theorie nach van der Waals II, 43, 45, 58 ff.; III, 6 ff.
—, — — Weinstein II, 62 ff.
— s. auch Elektrocapillarität.
— und Oberfläche II, 55 ff.
Capillaritätscoëfficienten I, 51, 371; II, 41, 43, 45.
—, Abhängigkeit von Moleculargewicht II, 51 f.
—, — — Temperatur II, 48 ff., 53, 56.
— im kritischen Zustande I, 417; II, 55.
— von Lösungen und Mischungen s. diese.
Capillarkräfte, Arbeit der II, 59 ff., 67, 323 ff.
Carnelley II, 445.
Carnot, Sadi I, 18 f.
Carnot-Clausius'sches Princip siehe Carnot'sches Princip.
Carnot'scher Process I, 23; II, 118, 507.
Carnot'sches Princip I, 18 ff., 33, 74 ff.; II, 4, 353 ff., 359, 361, 364; III, 328, 1161 ff.
— —, Ableitung aus der Mechanik I, 28 ff.
— —, — nach Clausius I, 28.
— —, — — Szily I, 28.
— —, — — Weinstein I, 30 ff.; 33 ff.
— —, Allgemeine Discussion II, 351 ff.
Carrara III, 589.
Carrol II, 594.
Caspari III, 1101.
Cattaneo III, 473, 552, 626 f.
Caubet II, 554.
Cauchy II, 286.
Centnerszwer III, 499.
Cerosa II, 138.
Chappuis I, 372; II, 24, 433 ff.
Charpy II, 464.
Chemische Arbeitsfähigkeit III, 854, 859; s. freie Energie.
— und elektrische Energie III, 850.
Chemisches Gleichgewicht s. Gleichgewicht.
Chilosetti III, 1102.
Christiansen III, 480 ff., 1103.
Ciamician III, 639.
Clapeyron'sche Gleichung I, 429; II, 4; III, 1065.
Clausius I, 7, 19, 28, 32, 40, 45, 51, 133, 161, 168, 180, 343, 352, 361, 367, 368 ff., 392 ff., 419, 434, 451, 458, 474, 481; II, 146, 152, 185, 196, 226; III, 237, 246, 258, 348 ff., 360, 364, 370, 379, 430, 434, 495 f., 516.
Clausius'sches Princip I, 19.
Clebsch III, 201.
Coehn III, 460.

Coercitivkraft III, 259.
Cohäsion II, 249.
—, specifische II, 48, 478; III, 425; s. auch Capillarität.
Colardeau I, 447, 450, 452; II, 159.
Colley III, 315.
Colloide II, 110.
Compressibilität, moleculare II, 474, 485.
Compressionscoëfficient I, 80, 245, 362 ff.; s. auch feste Körper, Flüssigkeiten, Gase, Lösungen.
— im kritischen Zustande I, 487 ff., 446.
Concentrationen I, 201; II, 408 ff.; III, 14, 26, 535, 681 ff.
—, Collectiv III, 179.
— nach Arrhenius II, 581.
— — Planck I, 201.
— — Raoul III, 169.
—, scheinbare II, 522.
— und Partialdrucke I, 198 ff.
Concentrationselemente s. Galvanische Elemente.
Concentrationsrechnungen II, 581; III, 58 ff., 82 ff., 86 ff., 681 f.
Condensation, Gase mit I, 232.
—, — ohne I, 228.
— s. auch Gase, Flüssigkeiten.
— von Dämpfen I, 424.
Condensationswärme I, 426; s. auch Verdampfungswärme.
Condensator III, 246, 256 f., 286 ff.
—, Energie III, 247, 257 ff.
—, Entladung III, 248 ff., 258.
—, Kräfte an III, 247.
—, Kugel III, 286 ff.
—, Platten III, 297 ff.
Condensirte Systeme III, 1084.
Conrad III, 790.
Conrau I, 352.
Constantan III, 472.
Contactelektricität s. Contactspannung.
Contactspannung III, 349, 369 f., 372, 386, 421; s. auch elektromotorische Kräfte.
—, Beeinflussung der III, 430 ff.
—, Theorie von Drude III, 384 ff.
—, — — Duhem III, 372.
—, — — Helmholtz III, 349 f., 420 ff., 428, 796 ff.
—, — — Planck III, 367 ff.
—, — — Riecke III, 377 f.
—, — — Weinstein III, 393 ff.
—, Ursprung III, 430 ff.
Continuität nach van der Waals I, 411.
Continuitätsgleichung I, 252, 280 ff.
Contraction II, 460.
Contractionscoëfficient II, 208.
Coolidge III, 551, 554, 688.
Coppet, de II, 577.
Cottrell III, 1154 ff.
Coulomb (Elektricitätseinheit) III, 235 f.
Crookes I, 223.
Crotogino III, 1008.
Czapski III, 462, 886 ff., 888.
Czepinski III, 955.

D.

Dahlander II, 204.
Dahms III, 173 ff., 176, 178.
Dalton I, 449; II, 167, 170, 189.
Dalton'sches Gesetz I, 161; II, 526, 532.
Damien II, 238 ff.
Dampf I, 424.
—, Arbeit I, 429, 434.
—, Ausdehnungscoëfficient I, 436 ff.
—, Condensation von I, 424.
—, Dichte I, 448, 453, 475; II, 175 ff.
—, Diffusion s. Diffusion der Gase.
—, Energie I, 422 f., 429; II, 156 f.
—, Entropie I, 422 f., 429.
—, gesättigt I, 424.
—, Gleichgewicht I, 423, 433.
—, latente Wärme I, 429, 475, 477; II, 156.
—, Potentiale von I, 423 ff.
—, Satz von Clausius-Maxwell I, 434.
—, specifische Wärmen von I, 427 ff., 457 ff.; II, 142, 159.
—, thermodynamische Flächen und Linien I, 431 f.
—, überhitzt I, 424, 453.
—, übersättigt I, 442.
—, ungesättigt I, 453.
—, Verflüssigung von I, 424.
—, Volumen von I, 422, 429, 473; II, 177.
Dampfdichte I, 448, 453, 475; II, 175.
Dampfdruck s. Dampfspannung.
Dampfspannung I, 423 f., 447 ff., 475; s. auch Flüssigkeiten, feste Körper, Lösungen.
— nicht mischbarer Flüssigkeiten II, 526.
—, Satz von Kirchhoff II, 259.
— und Capillarität II, 70.
— — Reibung II, 86 f.
Dämpfung II, 280.
Danneel III, 1124.
Day II, 359.
Deformation II, 330; s. auch feste Körper.
Déguisne III, 550 f.
Dehnungswärme I, 77.
— der Gase I, 193.
Dempfwolff III, 634, 922.
Denizon III, 629.
Denizot III, 525 ff., 530.
Densitätszahl II, 466.

Depolarisation III, 1090, 1112, 1145 f.
—, Theorie nach Klein III, 1148 ff.
— und Diffusion III, 1146.
— und Polarisationsdauer III, 1146 f., 1148 ff.
— — Temperatur III, 1147, 1148 ff.
Depolarisator III, 912.
Deville I, 232, 249.
Dewar III, 469, 472 f.
Diamagnetismus III, 182; s. a. Magnetismus.
Dichte, kritische I, 414, 416.
Dichteberechnung nach Grosshans II, 470.
Dichtemodul II, 464.
Dielektricitätscoëfficienten III, 184, 231 f.
Dielektricum III, 183 ff., 190, 279 ff.
Dielektrische Polarisirung s. Elektricität.
— und specifische Wärme III, 269.
— Verschiebungen III, 183 f.; s. auch Elektricität.
Diesselhorst II, 35; III, 357, 467, 474, 481 ff.
Dieterici I, 454, 469; II, 138 ff., 150, 559, 565, 567; 156, 892, 1067.
Diffusion II, 104 f.
— der Flüssigkeiten und Lösungen; auch Diffusionscoëfficient II, 103 ff.
— — Gase und Dämpfe I, 222; II, 186 ff.
— — —, Coëfficient der I, 341.
— — — und Druck I, 341.
— — — — Entropie I, 223.
— — Gallerte II, 107 ff.
—, Theorie von Fick II, 103 ff., 124.
—, — — Maxwell I, 345; II, 398.
—, — — L. Natanson II, 394 ff.
—, — — Nernst II, 124 ff., 128 f.
—, — — J. Stefan I, 346; II, 134.
—, — — Wiedeburg II, 108 f.
— und Concentration II, 111.
— — elektrische Kraft II, 126.
— — Elektrolyse II, 125 f.
— — Gemische II, 128.
— — Ionenbeweglichkeit II, 126 ff.
— — Leitvermögen II, 113; III, 607.
— — Reibung I, 343; II, 132 f.
— — Temperatur I, 341; II, 109 ff.
— — Trennung der Substanzen II, 113.
— — Wärme I, 224.
Diffusionspotential s. Ueberführungspotential.
Dijk, van III, 648.
Disgregation I, 28.
Dissipationsfunction II, 397.
Dissociation, auch Association und Ionisirung I, 232; III, 57 ff.
—, Beeinflussung durch Nichtelektrolyte III, 117 ff., 741 ff., 744 ff.
— der Flüssigkeiten II, 137, 295; III, 57 ff.; s. auch Selbstdissociation.
— — Gase I, 232; II, 295.
Dissociation der Gase, Coëfficient der I, 233.
— — —, Grad I, 232.
— — — und Entropie I, 238.
— — — von Jodwasserstoff I, 234.
— — — — Kohlensäure I, 249.
— — — — Schwefeldampf II, 423 ff.
— — — — Stickgasen I, 236, 248.
— und Gefrierpunktserniedrigung.
— — —, Göbel's Untersuchungen III, 728 ff.
— — —, Jahns III, 650, 741.
— — —, Kritik der Formeln III, 718 ff., 726; s. auch Dissociationsgrad.
— — und Ionisirung III, 497, 511.
— der Lösungen, allgemeine Gleichgewichtsbedingung III, 81.
— — —, Beziehungen zwischen den Molekelnzahlen III, 81.
— — —, Gang der Dissociation III, 68 f., 90 ff., 95.
— — —, Gleichgewicht und Concentration III, 82, 86.
— — — —, Concentrirung III, 95.
— — — —, Verdünnung III, 90 f.
— — —, Gleichgewichtsmöglichkeiten III, 90.
— — —, Mehrfache III, 108 ff.
— — —, Wärmetönung III, 97 ff., 101, 104, 108.
— der Mischungen III, 111, 768 ff., 770 ff.; s. auch isohydrische Lösungen.
—, elektrolytische III, 497, 511.
—, Erniedrigung durch Zusätze III, 742 ff.
—, Isothermen der I, 237.
—, osmotische (mit Bodenkörper) III, 106 ff.
—, Selbst- III, 57 ff.
—, —, gesättigte III, 69.
—, —, Gleichgewicht und Concentration III, 65.
—, —, Gleichgewichtsbedingung III, 57 ff.
—, —, thermische I, 232; II, 497, 511.
—, — und freie Verdünnung III, 56 f.
—, — — Siedepunkterhöhung III, 159, 657 ff., 718 ff.
—, — — Temperatur III, 99.
—, —, Wärmetönung bei III, 69 f.
—, —, — und Activität III, 74.
—, —, — unter Verdünnung III, 78 ff.
—, Theorie der III, 57 ff.
—, — —, Jahns' Erweiterung III, 707 ff.
—, — —, — —, Beurteilung III, 708 ff., 713, 726.
— und Activität III, 14, 80.
— — Aggregatzustand III, 553.
— — Esterisirung II, 427 ff.
— — Gefrierpunkterniedrigung III, 655 ff., 714 ff.

Dissociation und Gefrierpunkterniedrigung, Berechnung von Jahn III, 650 ff., 714 ff.
— und Isohydrie III, 111; s. a. Isohydrische Lösungen.
— — Leitfähigkeit s. Ionenleitung.
— — Löslichkeit III, 734 ff.
— — Molecularvolumen III, 99 f., 528.
— — Vermischung III, 111, 768.
— — Volumänderung III, 100.
—, Variation der Potentiale III, 61 ff.
—, verbundene, III, 108 ff.
—, Wärmetönung bei III, 97 ff., 101, 104, 108.
Dissociationscoëfficient s. auch Dissociationsgrad I, 233; II, 420 ff.; III, 65, 82, 98 ff., 662 ff., 684 ff., 736, 926, 1003, 1005 ff.
— und Druck III, 100.
— — Temperatur III, 111 ff., 691 ff., 698 ff.
Dissociationsgeschwindigkeit II, 420 ff.
Dissociationsgleichgewicht I, 226; II, 409; III, 62, 81 ff., 733 ff.
— und Lösungsmittel III, 82.
Dissociationsgrad I, 232; II, 441 f.; III, 579, 707 ff.
—, Beschränkung auf Differenzen III, 718, 725 ff.
—, Elektrometrische Ermittelung III, 926, 1003 ff., 1005 ff., 1008 ff., 1010 ff.
—, Ermittelung aus Löslichkeitsbeeinflussung III, 734 ff., 737.
—, — — Aenderungen des Gefrierpunktes u. s. f. III, 154 ff., 655 ff., 714, 728 f.
—, — Erweiterung der Formeln III, 726 ff.
—, — Göbel's empirische Formel III, 728 f.
— und Nebenvorgänge III, 730 ff.
Dissociationsmöglichkeit III, 94 f.
Dissociationsvermögen III, 443.
Dissociationswärme I, 231 f.; II, 500; III, 69, 74, 97, 101 ff., 104, 692 ff.
Dissociirende Kraft II, 443.
Dolezalek, III, 890 ff., 917 ff., 1004.
Donders II, 123.
Donle III, 849.
Doppelschicht III, 349, 421, 423, 425, 796 f., 1131 f.
—, Entstehung III, 349, 420 f., 796.
—, Nachweis III, 422 ff.
— und Condensator III, 421.
Drecker, J. II, 152, 475, 495.
Druck I, 37, 252, 282 ff., 369.
— der festen Körper s. feste Körper.
— — Flüssigkeiten s. Flüssigkeiten.
— — Gase I, 121, 154, 252.
— — Gasgemische I, 197 f.
—, Einheit I, 127.
Druck, kinetischer I, 184.
—, kritischer I, 414.
—, osmotischer II, 116 ff.
—, reducirter I, 472.
— und Molekelnzahl I, 197 f.
Drucker III, 515, 735, 737, 738, 1019.
Druckkräfte I, 132 ff., 154, 252 ff., 282, 296, 303 f., 307, 311; II, 74, 94, 96, 275, 280.
— im elektromagnetischen Felde III, 209 ff.; s. auch Elektro- und Magnetostriktion.
— und freie Energie II, 275.
Drucklinien, elektromagnetische III, 273 ff.
Druckvirial I, 67.
Drude III, 345, 346, 379, 380 ff., 384, 412 f., 465, 522.
Duane III, 1001 ff.
Duhem I, 22, 90, 425, 426; II, 305, 309, 352, 360, 371, 520, 533, 535 ff., 541, 555, 563; III, 39, 52 ff., 229, 299, 328, 371, 898.
Duhem-Margules'sche Formel II, 533 f., 544.
—, Geltungsbereich der II, 545 ff.
—, Verallgemeinerung der II, 551 ff.
Dühring, Eugen I, 860.
—, Ulrich II, 153 f., 167 ff.
Dühring'sches, Ulrich, Gesetz II, 162 ff., 165, 167, 170.
Düllberg III, 536.
Dulong II, 152, 212 ff.
Dulong-Petit'sches Gesetz II, 212 ff., 216.
Dupré II, 158.
Duter III, 299.
Dutoit III, 539.
Dutrochet II, 115.

E.

Ebeling III, 996 ff.
Ebersbach III, 687.
Ebert III, 320, 850.
Eccher III, 441.
Edler III, 440, 858.
Edlund III, 263, 362, 373, 432.
Eichenwald III, 215.
Einheiten, absolute I, 127; III, 230.
—, elektrische III, 230 ff.
—, magnetische III, 230 ff.
—, praktische III, 234.
Eisenstein III, 628.
Elasticität II, 194, 275; s. feste Körper.
—, unvollkommene II, 291.
Elektricität III, 180 ff.
—, Analogie mit Substanz III, 226 ff.
—, Dichte der III, 186 ff.
—, Druckkräfte der III, 209 ff.
—, Einheiten III, 230 ff.

Elektricität, Energie der III, 184, 213, 231 ff., 237 ff.
—, —, Verwandelbarkeit in mechanische III, 371.
—, Entropie der III, 226 ff., 299.
—, — nach Duhem III, 329.
—, — — Planck III, 371.
—, — — W. Voigt III, 413, 415.
—, — und Potential III, 228.
—, Erhaltung der III, 200.
—, freie III, 186, 198.
—, Gleichgewicht bei III, 239, 241.
—, Kräfte der III, 183, 231 ff.
—, —, elektromotorische III, 191.
—, —, freie III, 183.
—, —, Gauss-Coulomb'sche Gleichung III, 186 ff.
—, —, Laplace-Poisson'sche Gleichung III, 186 ff.
—, Kräfte, wahre III, 184.
—, Masse der III, 317 ff.; s. auch Trägheit.
—, Menge der III, 188, 212, 230 ff.
—, Natur der III, 180 f.
—, Polarisirung III, 183, 212, 231 f.
—, Polarisirungsenergie III, 184, 272.
—, Polarisirungspotential III, 212 f., 231 f.
—, Potentialcoëfficienten der Leiter III, 248.
—, Potential der III, 185, 202, 231 f.
—, Potentiale auf Leitern III, 243 f.
—, Selbstvernichtung der III, 227.
—, Specifische Wärme der III, 364, 378, 385, 388.
—, Thermodynamik der III, 181.
—, Trägheit III, 311, 312, 317 ff.
—, wahre III, 186, 198.
—, Zustandsänderungen III, 227 f.
—, —, Richtung dieser III, 227 ff., 371.
Elektrische Corpuskeln III, 466.
— Erscheinungen, freie III, 183.
— —, wahre III, 183.
Elektrisches Elementarquantum III, 388, 485, 487.
Elektrocapillarität III, 423 ff.
—, Cohäsion und Contactelektricität III, 426 f.
—, Theorie von Helmholtz III, 425 ff.
—, — — Lippmann III, 426.
—, — — Warburg III, 459.
Elektrocapillarstrom III, 424.
Elektroden III, 566.
—, gemischte III, 987 ff., 1090.
—, Ladung der III, 566.
—, polarisirbare III, 838, 1089.
—, unpolarisirbare III, 838, 1089.
Elektrodynamische Einheiten III, 238.
— Kräfte III, 309 f.
Elektrolyse II, 125; III, 495, 794 ff.
— an Schichtgrenzen III, 813 ff.
—, Energie III, 829 ff.
Elektrolyse, Energie, Gleichung der III, 829, 839.
—, —, Jahn's Untersuchungen III, 880 ff., 884 ff.
—, —, — — und Peltierwärme III, 848 ff.
—, —, — — und Polarisation III, 841 ff.
—, —, — —, Zellen mit Aenderung der Elektroden III, 832 f., 834 ff.
—, —, — —, — ohne Aenderung der Elektroden III, 831 ff.
—, —, Verluste III, 838 ff.
—, erforderliche Elektricitätsmenge III, 802, 812.
—, Faraday'sche Gesetze der III, 571. 576, 618, 798, 803 ff., 914, 1028.
—, — —, Einfluss von Nebenvorgängen III, 809 ff.
—, — — für einfache Elektrolyte III, 798 ff.
—, — — für gemischte Elektrolyte III, 811 ff.
—, — — und Bestätigung III, 807 ff., 811.
—, Nebenvorgänge an Schichtgrenzen III, 817 ff.
—, — aus Natur der Elektroden III, 801 ff.
—, — — der Elektrolyte III, 798 ff.
—, — — des Lösungsmittels III, 800 f.
—, — bei Nebenvorgängen III, 798 ff.
—, Schaffung von Ionen, directe III, 795 f.
—, — —, indirecte III, 796 f.
—, Sitz der III, 812.
— und Stromerzeugung III, 851.
—, Vorgang bei III, 575, 795 ff.
—, Zeit zur III, 570.
Elektrolyte II, 125; III, 495.
—, abnorme III, 541 f.
—, Aequivalentleitfähigkeit, auch Molecularleitfähigkeit der III, 534 ff.
—, —, Definition III, 533.
—, — für nicht wässerige Lösungen III, 537 ff., 545 f.
—, — für wässerige Lösungen III, 534 ff.
—, —, Grenzwerth III, 536, 540, 544, 580.
—, —, Maximum III, 552 ff.
—, —, Regeln von Ostwald III, 562 ff., 564.
—, —, Theorie s. Ionenleitung.
—, — und Concentration III, 535 ff., 548 ff., 558, 657 ff.
—, — —, Hauptregel III, 534, 540, 542, 544.
—, — —, —, Ausnahmen davon III, 545.
—, — und Constitution III, 563 ff.
—, — — Druck III, 560.
—, — — kritische Temperatur III, 554 f.

Elektrolyte, Aequivalentleitfähigkeit und secundäre Vorgänge III, 542 ff., 546 ff.
—, — — Temperatur III, 547 ff., 556 ff.
—, — — —, Formeln III, 528, 557, 558, 560.
—, Aequivalentzahl der III, 580.
—, amphotere III, 541, 543 f.
—, Beschaffenheit der III, 495 f.
—, Diffusion der II, 125.
—, — —, Theorie von Nernst II, 125 ff.
—, — —, — Planck III, 1024 ff.
—, Einteilung der III, 524 f.
—, Elemente als III, 500, 543 f.
—, Leitung, elektrische III, 495, 524 ff., 656; s. auch Ionenleitung.
—, —, gelöster III, 531 ff.
—, —, — und Concentration III, 532 ff., 548 ff., 589 ff., 657 ff.
—, —, — — Constitution III, 601 ff.
—, —, — — Druck III, 566 ff.
—, —, — — Temperatur III, 547 ff., 556, 591 ff.
—, —, — — —, Formel nach Arrhenius III, 557 f.
—, —, — — —, Maximum III, 552 f.
—, — reiner III, 525 ff.
—, — — und Temperatur III, 528 f., 531.
—, — — — —, Formel von Kohlrausch III, 528.
—, — — — Zustandsänderung III, 529 f.
—, —, Theorie der, s. Ionenleitung.
—, — und Elektrolyse III, 495.
—, Neutralität, elektrische der III, 498, 509, 568, 587.
—, schwache III, 524.
—, starke III, 524.
Elektromagnetische Arbeit III, 333.
— Einheiten III, 233 ff.
— Kräfte III, 201.
— potentielle Energie III, 205 f.
— Strömungsenergie III, 208 f.
Elektromagnetisches Arbeitsäquivalent III, 237, 337.
— Feld III, 200.
— —, Druckkräfte im, s. diese.
— —, Hertz'sche Gleichungen III, 214.
— — um eine geladene Kugel III, 279 ff.
— — — einen geladenen Condensator III, 286 ff.
Elektromagnetismus III, 200 ff.
—, Elektronentheorie III, 225.
—, Theorie von Heinrich Hertz III, 207 ff., 212 ff., 217, 222, 225.
—, — — — und die Ströme III, 214 ff.
—, — — Lorentz III, 222 f.
—, — — Maxwell III, 201 ff., 221.
Elektromoleculare Kräfte III, 349, 367, 369.
Elektromotorische Kräfte III, 191; siehe auch Contactspannung und Galvanische Elemente.
Elektromotorische Kräfte.
— — der Amalgame III, 440.
— — der Gase III, 455; s. Galvanische Elemente.
— — — —, Spannungsreihe III, 459.
— — der Thermoketten s. Thermoelektricität.
— — durch mechanische Bewegung III, 314.
— —, Einfluss von Zusätzen III, 448 ff.
— —, Energie III, 194 ff.
— —, ermittelte III, 430 ff.
— —, inducirte III, 305 ff.
— —, Poggendorff'sches Gesetz für III, 436 ff.
— —, Spannungsreihen für III, 403.
— — und Ionenart III, 435 f., 441, 454 f.
— — zwischen Elektrolyten III, 450 ff.
— — — —, Frage der Contactkraft III, 451 ff., 966.
— — — — und Concentrationsdifferenz III, 450 f.
— — — — und Metallen III, 433 ff., 453 ff.
— — — — — — und Concentration III, 435, 454 f.
— — zwischen Metallen III, 428 ff.
Elektronen II, 181 ff.; III, 345, 376, 380, 465.
Elektrostatische Einheiten III, 230 ff.
— Energie III, 184 ff., 237 ff.
— —, Satz von Clausius III, 246.
— —, — — Maxwell III, 245.
— — und Dielektricität III, 253.
— — von Leitern III, 242 f., 244, 254 f., 258.
— —, Versuche von Bies III, 251 ff., 258 ff.
— —, — — W. Thomson III, 248 ff.
Elektrostriction III, 269 ff.
—, Arbeit der III, 298; s. auch Energie.
—, Druckkräfte im elektromagnetischen Felde III, 270 ff., 277 f.
—, —, Potential der III, 274.
—, Energie der III, 272 ff., 275, 282 ff., 295 ff.
—, Fälle, besondere der III, 279 ff.
—, Helmholtz-Kirchhoff'sche Theorie III, 270 ff.
— in Lösungen III, 522 ff.
—, Maxwell'sche Theorie III, 209 ff., 273 ff., 278.
—, Untersuchungen von Quincke III, 299 ff.
—, Volumänderung in Folge von III, 285, 293 ff., 300 ff.

Elektrovalenzen III, 498, 818.
—, Darstellung III, 499.
—, elektrometrische Bestimmung III, 916.
—, mehrfache III, 498, 818.
—, Neigung zur Erniedrigung III, 828.
—, Nichtadditivität III, 499 ff.
—, Umlagerung der III, 820 f.
—, —, Gesetz der III, 820.
Elsässer, E. III, 473.
Emmert III, 1116.
Energie, äussere I, 18.
— der Gase I, 192.
— eines Systems I, 120; II, 293.
—, Erhaltung der I, 17 f., 27; II, 391.
—, freie I, 90; s. freie Energie.
—, für Gasgemische I, 200.
—, gebundene I, 90.
—, innere I, 18, 73, 77, 381 ff.
—, kinetische I, 4, 38.
—, Planck's Darstellung der II, 332; III, 707 f.
—, — —, Jahn's Erweiterung III, 707 f.
—, potentielle I, 51, 73.
—, Princip der I, 17 f., 27.
— und Capillarität I, 51.
— — Virial I, 51.
—, verlorene I, 18.
—, zugeführte I, 18.
Energieflächen III, 204.
Entladungspotential III, 248 ff.
— und Druck III, 251.
Entmagnetisirung III, 263 ff.
Entropie I, 20, 77; II, 293, 309 ff.
— der Dämpfe I, 423, 429.
— — Gase I, 193.
— — Gasgemische I, 200.
— — Lösungen II, 332; III, 30, 710.
— eines Systems I, 120.
—, Maximum der I, 20.
—, Planck's Darstellung der II, 330 f.; III, 30 f.
—, — —, Jahn's Erweiterung III, 710 f.
—, Princip der, s. Entropieprincip.
— und Gleichgewicht I, 20 ff., 423.
— — Weglänge I, 202 ff.
Entropieprincip I, 20; II, 351 ff.
—, Bestandtheile des II, 357 f.
—, Clausius' Ausdruck I, 19.
—, Duhem's Ausdruck II, 372 ff.
— für Gleichgewicht II, 353, 357.
— — nicht umkehrbare Vorgänge II, 353, 357.
— — umkehrbare Vorgänge II, 353, 357.
— — Vorgänge allgemein II, 353, 356.
—, genaue Formulirung nach Weinstein II, 356 ff.
—, Gibb's Ausdruck I, 21 ff.
—, L. Natanson's Ausdruck II, 389.
Entropieprincip, Planck's Ausdruck II, 20.
—, Wiedeburg's Ausdruck II, 361.
Erg I, 8.
Erhaltung der Energie I, 17, 27; II, 391.
Ericson-Aurén III, 1021.
Erstarrung, normale II, 189 ff.
Erstarrungsgeschwindigkeit II, 402 ff.
Erstarrungspunkte, mehrfache II, 576 ff.
Erstarrungstemperatur II, 189 f., 403 ff.; s. auch Gefrierpunkt sowie Schmelztemperatur.
Erwärmung im Anodenstromtheil III, 339.
— — Kathodenstromtheil III, 339.
— in Geissler'schen Röhren III, 337.
Esterisirung II, 425 ff.
Estreicher, Taddeusz II, 435.
Ettinghaus, v. III, 400 ff., 405 f., 407, 419.
Euler III, 691 ff., 702.
Euler'scher Satz III, 321.
Exner, F. III, 430, 551.
Eycock III, 167.

F.

Fairbairn I, 453.
Fanjung III, 100, 560.
Farad III, 235.
Faraday III, 314, 802 f.
Faraday'sche Gesetze s. Elektrolyse.
Feldpolarisirung III, 231.
Feldstärke III, 231 f.
Feste Körper, Ausdehnung der II, 204 ff., 207, 217, 222, 234.
— —, Compression II, 277 f.
— —, Compression und Erwärmung II, 291.
— —, Compressionscoëfficient der II, 201, 205.
— —, Deformation II, 273 ff.
— —, Elasticitätscoëfficient II, 201, 204, 206, 275.
— —, elastische Bewegungen der II, 276.
— —, Energie der II, 214, 228.
— —, Entropie der II, 196, 202, 210.
— —, Gleichgewicht der II, 272 ff.
— —, innerer Druck der II, 197 ff., 202, 206.
— —, Nachwirkung der II, 280, 290.
— —, —, elastische II, 281 ff., 368.
— —, —, Theorie II, 282.
— —, —, — nach Boltzmann II, 287 ff., 290.
— —, —, — — Maxwell II, 288.
— —, —, — — O. E. Meyer II, 285 f.
— —, —, — — Neesen II, 284 ff., 289, 290.
— —, —, — — Warburg II, 286.
— —, —, — — W. Weber II, 282.

Feste Körper, Nachwirkung, Theorie nach Wiechert II, 289.
— —, —, — — Wiedeburg II, 368 f.
— —, —, thermische II, 280, 370.
— —, — und Temperatur II, 290 f.
— —, —, Pernet'sches Gesetz II, 291.
— —, Potentiale der II, 228.
— —, Reibung II, 277, 281.
— —, Schmelzwärme s. diese.
— —, specifische Wärme der II, 144, 210 ff.
— —, — —, Abhängigkeit von Temperatur II, 218 ff.
— —, — —, Theorie II, 210 ff., 216 ff.
— —, Wärmeleitung, Abhängigkeit von Temperatur II, 291.
— —, —, — — Zustand II, 292.
— —, —, Richtung der II, 292.
— —, Zustandsgleichung der II, 192 ff., 199.
Fick II, 103, 109, 126, 131, 136.
Finkelnstein III, 1122.
Fischer II, 259 ff.; III, 948 f.
Fittig III, 1088.
Fizeau II, 203, 206 ff., 222; III, 221 ff.
Flächendichte, elektrische III, 186.
—, magnetische III, 187.
Flaschner III, 983.
Fleming III, 469, 472, 474.
Fluidität III, 591; s. Reibung.
Flüssigkeiten II, 27.
—, Arbeit in II, 137, 151.
—, Ausdehnung der II, 31 ff., 234.
—, — —, Grenzwerthe für II, 36 ff.
—, Ausdehnungsformeln für II, 31 ff.
—, — — nach Avenarius II, 32.
—, — — — Bosscha II, 35.
—, — — — Clausius II, 35, 37 ff.
—, — — — de Heen II, 32 ff.
—, — — — Leopold Levy II, 35.
—, — — — Mendelejeff II, 32, 34.
—, — — — Thiesen II, 34.
—, — — — van der Waals II, 35, 36 ff.
—, — — — Weinstein II, 357.
—, Bewegung, der II, 78.
—, — adiabatische II, 74 ff.
—, Capillarität der, s. Capillarität und Capillaritätscoëfficient.
—, Compressionswärme II, 151.
—, Constitution II, 27.
—, Dichte der I, 448; II, 165.
—, Diffusion der, s. Diffusion.
—, Energie der II, 41, 156, 176, 179, 190.
—, —, freie II, 180 ff.
—, Entropie der II, 179 ff.
—, Erstarren der II, 187; s. Erstarrungstemperatur.
—, innerer Druck der II, 71 f., 186, 207.
—, kritischer Zustand der II, 173 ff.; s. auch unter Gase.
Flüssigkeiten, Moleculargewicht der II, 39.
—, Reibung der II, 73 ff.; siehe auch Reibungscoëfficient.
—, — und Concentration II, 90 f.
—, — — Constitution II, 90.
—, — — Dampfspannung II, 86.
—, — — Druck II, 84 ff.
—, — — Erwärmung II, 77.
—, — — Moleculargewicht II, 89 f.
—, — — Molecularkraft II, 91 ff.
—, — — Temperatur II, 79 ff.
—, — — —, Formeln nach Grätz II, 80 ff.
—, — — —, — — de Heen II, 83.
—, — — —, — — Helmholtz II, 82.
—, — — —, — — Stoel II, 84.
—, — — —, Theorie von Natanson II, 95 f.
—, — — —, — — Poisson II, 93 f.
—, — — —, — — Weinstein II, 91.
—, — — —, Unterschied gegen Gasreibung II, 91 f.
—, Siedetemperatur der, s. Siedetemperatur.
—, Spannungsgleichungen II, 157 ff.; III, 1064 ff.
—, Spannung und Spannungscoëfficient I, 448; II, 28 ff.
—, Specifische Wärme der I, 457; II, 136 ff., 159, 191.
—, — bei constantem Volumen II, 150.
—, — und Constitution II, 147.
—, — — Druck II, 145.
—, — — Moleculargewicht II, 147, 191.
—, — — Temperatur II, 137 ff., 147 f.
—, Strömung der II, 74 ff.
—, überhitzte I, 442.
—, Unterkühlung der II, 189 ff., 401.
—, Verdampfung der, s. Verdampfung.
—, Wärmeleitung der II, 97 ff.
—, —, Ermittelung der II, 102 f.
—, — und Molecularabstand II, 98.
—, — — Moleculargewicht II, 101.
—, — — Reibung II, 102.
—, — — Temperatur II, 99.
—, Zusammendrückung der II, 151 f., 472 ff.
—, Zustandsgleichung der II, 27 ff.; s. auch unter Gase und unter Zustandsgleichungen.
Folgereactionen II, 411, 414; III, 827 f.
Forch II, 486.
Forcrand III, 1083.
Förster, F. III, 823, 973.
Fortführungsstrom III, 421 f.
Fourier, auch Fourier'sche Gleichung I, 257, 351; II, 102, 391, 400; III, 339, 373.
Fox, C. H. J. J. III, 743.
Frankenheim II, 229.
Franklin, E. C. III, 541, 628, 636.

Fredenhagen III, 1122.
Freie Energie I, 90.
—, Berechnung nach Lewis II, 180 ff.
— der Dämpfe I, 429.
— — festen Körper II, 229.
— — Flüssigkeiten II, 180 ff.
— — Gase I, 215, 245.
— im absoluten Nullpunkt III, 1063.
— und Arbeit I, 98, 101; II, 271, 305, 320; III, 878.
Frenzel III, 529, 578.
Freudenberg III, 1125.
Frictionsarbeit, magnetische III, 259.
Friedländer, J. II, 401; III, 592.
Fuchs II, 457.
Fundamentaldruck II, 264.
Fundamentaltemperatur II, 264.
Fundamentalvolumen II, 264.
Funkenenergie III, 255 f.

G.

Galitzin II, 156.
Galvanische Constanten III, 420, 796 f.
Galvanische Elemente, Arbeit in III, 863 ff.
—, elektromotorische Kraft, Angaben über III, 443 ff.
—, —, Amalgamelemente III, 464.
—, —, besondere III, 462.
—, —, Concentrationselemente III, 441, 442, 443, 445.
—, — Gasketten III, 455 ff.
—, — Luftelemente III, 456.
—, Eintheilung der III, 863, 879, 895, 912.
—, Energie und chemische Umsetzungen, s. auch Elektrolyse.
—, —, secundäre Wärme III, 839 ff., 856 ff., 886 ff.
—, —, Untersuchungen von F. Braun III, 852 ff.
—, —, — — Hittorf III, 856 ff.
—, —, — — Jahn III, 855 f., 889.
—, —, zuzuführende Wärme III, 886.
—, Secundär- III, 1145 f.
—, Theorie der III, 851 ff.
—, —, F. Braun's III, 854 f., 859.
—, —, erste von Helmholtz-Thomson III, 851, 879, 886, 1063.
—, —, — — — und Erfahrung III, 852 ff., 858, 1063.
—, —, Helmholtz' Theorie für Concentrationselemente mit Ueberführung III, 863, 914, 915.
—, —, Helmholtz' Theorie für Concentrationselemente ohne Ueberführung III, 879 ff.
—, —, Helmholtz' Theorie und Erfahrung nach Czapski u. A. III, 886 ff., 889, 929 ff., 1130.
Galvanische Elemente, Theorie, Helmholtz' Theorie und Erfahrung nach Dolezalek III, 890 ff., 917, 1004.
—, —, Helmholtz' Theorie und Erfahrung nach Helmholtz III, 868 ff., 928 ff.
—, —, —, —, Erweiterung von Gans III, 895 ff.
—, —, Helmholtz' Theorie und die van't Hoff'schen Gleichungen III, 871 ff., 876 ff, 883 ff.
—, —, Nernst's Theorie aus Lösungsdrucken III, 1017 ff., 1023.
—, —, Nernst's Theorie aus Umsetzungen III, 1059 ff., 1078 f., 1088.
—, —, Planck's osmotisch-hydrodynamische Theorie III, 1024 ff.
—, —, —, Besondere Formeln III, 1031 f., 1049 ff.
—, —, —, Deutung III, 1040, 1046.
—, —, —, Diffusionsgleichungen III, 1026 f., 1031, 1047 ff.
—, —, —, Druckgleichungen in Elektrolyten III, 1024 ff., 1033 ff.
—, —, —, Elektricität, freie in Elektrolyten III, 1026, 1031.
—, —, —, elektromotorische Kraft III, 1028 f., 1031 f., 1035 f.
—, —, —, Energieumsätze III, 1028 ff., 1032.
—, —, —, Erweiterung III, 1026 ff., 1034 ff.
—, —, —, Prüfung III, 1054 ff., 1057, 1058.
—, —, —, Stromstärken III, 1025, 1027, 1028.
—, —, —, transcendente Gleichung III, 1036 ff.
—, —, —, Umformung und neue Beziehungen III. 1048 ff.
—, —, von Helmholtz, allgemeine III, 893 ff., 901, 902, 926.
—, —, Reaktionstheorie III, 902, 926.
—, —, —, Amalgamelemente III, 984 f.
—, —, —, Anionelemente III, 912.
—, —, —, Anionpotentiale III, 908, 913, 931, 934.
—, —, —, Concentrationselemente III, 912, 931.
—, —, —, Einfluss der Stromstärke III, 978 ff., 981 ff.
—, —, —, Elemente mit Elektroden III, 906 ff.
—, —, —, Elemente mit gemischten Elektroden, Theorie von Nernst III, 985, 987 ff., 990, 992, 1006 f.
—, —, —, Elemente mit gemischten Elektrolyten III, 908 f., 937 ff., 992.
—, —, —, Elemente mit Ueberführung III, 909.

Galvanische Elemente, Reactionstheorie, Elemente mit Zwischenvorgängen III, 935 ff.
—, —, —, Factor der elektromotorischen Kraft III, 911.
—, —, —, freie Energie und elektromotorische Kraft III, 903 ff.
—, —, —, Gaselemente III, 918, 953 ff., 958, 960 ff., 967 ff.
—, — Reactionsgleichungen, Helmholtz-Nernst'sche Gleichungen III, 915, 940.
—, —, Reactionstheorie, Kationelemente III, 912, 916 f., 931, 934.
—, —, —, Kation-Anionelemente III, 908, 931.
—, —, —, Kationpotentiale III, 908.
—, —, —, Oxydations- und Reductionselemente III, 935 f.; Theorie von Nernst III, 945, 969 ff., 1006 f.
—, —, —, Oxydations- und Reductionspotentiale III, 941 ff., 945, 946, 1006 f.
—, —, —, Prüfung für Amalgamelemente III, 984, 985 f.
—, —, —, Prüfung für Anionelemente III, 921, 922, 923 ff., 927 ff.
—, —, —, Prüfung für Elemente mit gemischten Elektroden III, 986 f., 989 f., 991 f., 1007.
—, —, —, Prüfung für elektrolytische Thermoelemente III, 993 f., 995, 996 ff., 1000 ff.
—, —, —, Prüfung für Gaselemente III, 918 f., 955 f., 969.
—, —, —, Prüfung für Gaselemente, Untersuchungen von Smale III, 956 ff., 961 ff., 963 f., 965 f.
—, —, —, Prüfung für Kation-Anionelemente III, 923 ff.
—, —, —, Prüfung für Kationelemente III, 916, 919, 920, 926 f., 1014 f.
—, —, —, Prüfung für Oxydations- und Reductionspotentiale und -elemente III, 935 ff., 942 ff., 946 ff., 970 ff., 972, 978, 983.
—, —, —, Prüfung für Vertheilungselemente III, 933.
—, —, Sätze von Bancroft III, 951 f.
—, —, Sätze von Luther III, 928 ff., 933 ff., 941 ff., 944 f.
—, —, Sätze von Ostwald III, 986 ff.
—, —, Superoxydelektroden III, 973; Theorie von Tower III, 973 ff., 977.
—, —, Thermoelemente, elektrolytische, Theorie von Nernst III, 992 ff., 1000 f.
—, —, Ueberführungspotential III, 909, 913, 915, 966.
—, —, Umladungspotentiale III, 945 ff.; s. auch Oxydations- und Reductionspotentiale.
Galvanische Elemente, Reactionstheorie, Vertheilungselemente, Theorie von Luther III, 928 ff., 933 f.
—, — und Druck III, 468 f., 898, 899.
—, — — freie Energie III, 878 ff.
—, — — Stromstärke, Theorie von Haber III, 977.
—, — — Temperatur III, 462, 886 ff., 893 ff., 901.
Galvanismus III, 419.
Galvanomagnetischer Effect II, 404, 407 f., 417; s. Thermomagnetismus.
Gans III, 463, 895 ff., 899, 921.
Garrard III, 1127 ff.
Gartenmeister III, 598.
Gasconstante I, 125 ff.
Gasdruck I, 126.
—, kinetische Definition I, 128.
Gase, Abkühlung der I, 246; II, 6, 11.
—, Arbeit der I, 218, 245.
—, Atomicität der I, 195.
—, Ausdehnung der I, 122, 187, 220 ff., 244, 365, 397 ff., 401 ff., 408.
—, —, durch Druckverminderung II, 5 ff.
—, Beschaffenheit der I, 121, 360; II, 430.
—, Bewegung der I, 251 ff., 277 f., 300 ff.
—, —, adiabatische I, 224, 271, 310.
—, Compressibilität der I, 245, 362 ff.
—, —, im kritischen Zustande I, 437, 446.
—, Diffusion der s. Diffusion.
—, Dissociation der I, 224, 232.
—, Energie der I, 121, 193, 244.
—, Entropie der I, 190 ff., 218, 244, 388.
—, Gleichgewicht der I, 223, 227.
—, — in condensirten Systemen I, 229.
—, — und Energie I, 231, 241.
—, — — Entropie I, 231.
—, — — Unabhängigkeit von den Massen I, 227.
—, ideale I, 121, 359 ff.
—, innere Energie I, 129, 192, 193 ff., 241, 244, 362, 381 ff., 481; II, 10 ff.
—, innere Kräfte I, 121, 481.
—, kritischer Zustand der I, 405, 413, 422, 437, 469; II, 173 ff.
—, moleculare Wärme I, 200.
—, numerische Berechnungen für I, 238 ff.
—, Potentiale I, 190 ff., 219.
—, Reibung I, 252, 263, 298, 307; s. auch Reibungscoëfficienten.
—, —, kinetische Theorie I, 313 ff.
—, Spannung und Spannungscoëfficient I, 187, 220 ff., 244, 363, 385 ff., 393 ff., 482 ff.; II, 14.
—, specifische Wärmen der I, 187 ff., 199, 243, 383, 461 ff.; II, 8, 15, 16, 142.
—, — —, Verhältniss der I, 194 f.

Gase, Strömung I, 261 ff.
—, thermodynamische Flächen I, 210.
—, — Gleichungen der I, 212 ff.
—, — —, adiabatische I, 214 ff.
—, — —, isoenergetische I, 217.
—, — —, isometrische I, 220.
—, — —, isopiestische I, 220.
—, — —, isothermische I, 218.
—, — Linien der I, 211.
—, Umsetzung, chemische, der I, 224 f.
—, —, — und Arbeit I, 231.
—, Wärmeleitung der I, 257, 299 ff., 309, 348 ff.; III, 340.
—, — und Atomicität I, 358.
—, — — Druck I, 355.
—, — — Moleculargeschwindigkeit I, 355.
—, — — Reibung I, 355.
—, — — Temperatur I, 355.
—, — — Wirkungssphäre I, 355.
—, wirkliche I, 349 ff.
—, Zustandsgleichung der I, 121 ff., 366 ff.
—, —, kinetische Ableitung der I, 44 ff., 128 ff., 150, 276.
Gaselemente s. Galvanische Elemente.
Gasgemische I, 161, 197.
—, Dichte der I, 198; II, 456.
—, Druck der I, 161, 197.
—, Energie der I, 200.
—, Entropie der I, 201.
—, Potentiale der I, 201.
—, Volumen der I, 199.
—, Wärme der I, 200.
Gastheorie, kinetische I, 128 ff., 276 ff.
Gasthermometer II, 9 ff., 23 ff.
Gauss I, 51, 371; II, 51 ff., 72.
Gay-Lussac II, 477.
Gay-Lussac'sches Gesetz I, 121, 360 ff.
Gebundene Energie I, 90.
Gefriergeschwindigkeit II, 401, 404 ff.
Gefrierpunkt s. Erstarrungstemperatur.
Gefrierpunktserhöhung III, 179.
Gefrierpunktserniedrigung s. Lösungen und verdünnte Lösungen.
Gegenkraft, elektrische III, 374, 384.
Gegenreaktionen II, 411, 414.
Geiger, A. III, 1004.
Gentzsch III, 514.
Gerlach II, 465, 495, 506.
Gernez II, 401.
Gesammtpotential II, 315, 321.
Geschichtete Systeme II, 315, 344 ff., 439.
Getman III, 537.
Gibbs, Willard I, 21, 90, 107, 118, 432; II, 43, 273, 275, 299, 305, 313.
— Grundgleichungen von II, 66, 69.
—-Konowalow'sche Regel s. Konowalow'sche Regel.
Gibbs'sche Phasenregel II, 296 ff., 301 ff., 305 f., 334; III, 35 f.
Gibbs'sche Potentiale II, 67; s. auch thermodynamische Potentiale.
— Principe I, 21 f.; II, 60.
Gierig III, 177.
Giese III, 345.
Glaser III, 966.
Gleichgewicht I, 98 ff.
— aller Aggregatzustände II, 261 ff.
—, allgemeine Theorie, nach Duhem II, 314 ff.
—, — —, nach Gibbs II, 293 ff., 314 f., 323 f.
—, — —, nach Planck II, 302 ff., 325 ff.
—, — —, nach Schreinemakers II, 345 ff.
—, Bedingungen für II, 294, 312; III, 710 f.
—, falsches II, 301.
—, heterogenes II, 301.
— im System H_2O, SO_2 II, 334 ff.
— — — H_2O, Halogensäuren II, 336 ff.
— — — NH_3, NH_4Br II, 338 ff.
— — — H_2O, NH_4Cl, $FeCl_3$ II, 339 ff.
— — — H_2O, C_6H_6O, C_5H_7N II, 341 f.
—, physikalisches II, 328.
—, Reactions- II, 301.
—, Stabilität II, 232, 306 f.
—, Umsetzungs- I, 226; II, 293 ff.
—, —, Nernst's Theorie des III, 1059, 1089.
—, —, Nernst's Theorie des, allgemeine Beziehungen III, 1060, 1062, 1063.
—, —, Nernst's Theorie des, für condensirte Systeme III, 1082, 1084.
—, —, Nernst's Theorie des, Grundannahme III, 1063, 1084.
—, —, Nernst's Theorie des, Prüfung III, 1067, 1070 f., 1073 f., 1077 f., 1083 f., 1085, 1087.
—, unvollständiges II, 301, 378.
—, vollständiges II, 301, 378.
— von Mischungen und Dämpfen II, 535 f., 547 ff.
— von Stoffen und ihren Lösungen II, 580 ff.
— zwischen Dampf und festem Körper II, 258.
— — — und Flüssigkeit I, 422 ff.
— — festem Körper und Flüssigkeit II, 228.
Gleichgewichte, untersuchte II, 333 ff.
Gleichgewichtsbedingung, allgemeine I, 98; II, 294 f., 302 f., 326 f., 371.
Gleichgewichtscoëfficienten II, 408 ff.
Gleichgewichtsdrucke II, 294, 337 f.
Gleichgewichtsgleichungen I, 98; II, 294, 302 ff., 326 ff.
Göbel III, 728, 1019.
Gockel III, 844 f., 846 f., 849, 889, 893, 995 f., 1114.

Goldschmiedt, H. III, 551, 979.
Goldschmidt III, 687.
Goodwin III, 1013 ff., 1016 ff.
Gordon III, 623, 920.
Grätz II, 80 ff., 90, 97, 100, 102, 103, 190.
Graham I, 326; II, 110 f., 113.
Grammäquivalent II, 465.
Grammmolekel II, 465.
Grassi III, 1155.
Green'scher Satz I, 46.
Grenzcurven der Verdampfung I, 436, 475.
Grieneisen III, 784.
Grimaldi III, 466.
Grosshans II, 465.
Grosshans'sche Regeln II, 465 f.
Grotrian III, 591 ff.
Grotthus III, 795 ff.
Grove III, 455, 459.
Guilleaume, Ch. E. II, 476; III, 470.
Guldberg I, 233; II, 409; III, 10 f.
Guldberg-Waage'sches Gesetz II, 233 f.
Gurdry III, 1145.
Guthe II, 808.
Guthery II, 440.

H.

Haber III, 935 f., 977 ff., 980 ff., 1079.
Haftintensität III, 574.
Haga III, 365.
Hagenbach III, 554, 557, 995 f., 999.
Hall'sches Phänomen III, 405, 406, 407, 408, 417.
Hallwachs II, 470.
Hamburger II, 123; III, 15.
Hamilton'sches Princip I, 28; II, 389, 390 ff.; III, 245.
Hankel III, 354, 433.
Hansemann III, 467, 479 f., 481 f.
Hantzsch III, 746.
Härte II, 450.
Hartwig III, 532.
Harzer II, 115.
Hauser II, 85, 86.
Heen, de II, 32, 33, 34, 83, 85, 87, 101, 109, 110, 132, 140, 142, 144, 145, 147, 152, 165, 184.
Heimrod III, 808.
Helfenstein III, 810 f.
Helmholtz, Herm. I, 22, 29, 90; II, 82, 525; III, 181, 237, 269 ff., 305, 319, 328, 349, 420 f., 423 f., 430, 445, 796, 850, 858, 868 ff., 868, 871, 878 ff., 893, 898, 902, 910, 915, 1017, 1026, 1089.
Helmholtzwärme III, 889.
Henrichsen II, 138.
Henry (Inductionseinheit) III, 235.
Henry'sches Gesetz II, 432 f., 437; III, 2 f., 5 f., 56.
Heritzsch III, 465.
Herschkowitsch II, 450; III, 986, 991.
Hertwig III, 532, 537.
Hertz, Heinrich I, 58 f., 157, 158 ff.; III, 181, 207 ff., 210 ff., 221 f., 251, 317 f.
—, Frl. III, 622.
Herwig I, 440, 458; II, 165, 175.
Herz, A. III, 340 f.
Herzfeld, A. II, 447.
Hesse II, 172, 231.
Heydweiller II, 82, 84, 88, 257; III, 255, 528 f.
Hirn I, 458; II, 138, 144, 145.
Hittorf III, 337, 496, 616, 617 f., 619, 620, 623 ff., 766 f., 856 ff., 944, 1122.
Hodgkins II, 238.
van't Hoff II, 117 ff., 120 ff., 123, 130, 146, 173, 409, 586; III, 1 ff., 8 ff., 11 f., 14 f., 24, 56, 176, 653, 685, 696 ff., 779, 872, 902 ff., 908, 1017.
van't Hoff'scher Factor i III, 11 f., 13, 153 ff., 651 ff., 657 f.
— — und Activitätscoëfficient III, 14, 651.
van't Hoff'sches Gesetz II, 120; III, 1 ff., 17 ff., 23 ff., 49.
— —, Ableitung, nach Arrhenius III, 3 ff.
— —, —, nach Boltzmann II, 130 f.
— —, —, nach van't Hoff II, 118 ff.
— —, —, nach Planck III, 49.
— —, —, nach Weinstein III, 36 ff.
— —, Kritik des II, 120; III, 5, 12 ff., 15.
— —, Prüfung II, 121 f.; III, 2, 6, 8 ff.
— — und Gasgesetz II, 120; III, 1 ff., 8 ff., 1017.
— — — Stabilität III, 38.
van't Hoff'sche Theorie der Lösungen, s. van't Hoff'sches Gesetz.
— Wärmetönungsformel III, 55, 75 u. a. a. O.
Hoffmann, C. E. E. II, 115; III, 757.
Hoffmeister III, 770.
Hofmann, R. III, 749.
Hohmann II, 427.
Holborn III, 359.
Holland, R. J. III, 748 f.
Hollemann III, 1016.
Holsboer III, 103.
Honig III, 262, 264 ff.
Honigbauer I, 352.
Hoorweg III, 366, 461, 895.
Hopfgartner III, 766 f., 769.
Hulett III, 8.
Hunter II, 434.

Hydrat, Gleichgewicht eines unveränderlichen II, 334 ff.; III, 148 f.
—, — — veränderlichen II, 336 f.; III, 1087.
Hydratbildung III, 680.
Hydratisirungswärme II, 500, 522 f.
Hydratisirung und Discontinuität II, 567.
Hydrolyse III, 536, 680.
Hydrolysirungswärme III, 835 f.; siehe Neutralisirungswärme.
Hysteresis, magnetische III, 265, 334.

I.

Ihle III, 800.
Immerwahr, Frl. III, 944.
Inactive Molekeln III, 14.
Indifferenter Zustand II, 555.
Induction, dielektrische III, 183.
—, magnetische III, 184 ff.
Inductionscoëfficienten, elektrische III, 244.
—, magnetische III, 184, 232 f.
Inductionskräfte III, 194.
Inductionslinien III, 199.
Inductionsströme III, 194.
Intensitätsgrössen II, 366.
Inversion II, 415.
Ionen II, 124, 442 f.; III, 466, 495 ff.
— an Oberflächen III, 566 f., 570.
—, avide III, 573 ff.
—, Beweglichkeiten, der II, 126; III, 580, 581, 614.
—, — absolute III, 647 f.
—, —, Bredig'sche Regeln III, 644 f.
—, —, Ermittelungsmethoden III, 618 f., 620, 1011 ff.
—, —, Freiheit der III, 509.
—, —, Grenzwerthe der III, 630.
—, —, Grösse der III, 638.
—, —, Kohlrausch'sches Gesetz der III, 614 f., 616.
—, —, — —, Gültigkeitsbedingungen III, 615.
—, —, — —, Prüfung III, 630 ff., 636, 637.
—, —, Unabhängigkeit vom Elektrolyt, s. Kohlrausch'sches Gesetz.
—, — und Additivität III, 646.
—, — — Molecular gewicht III, 638, 642 ff.
—, — — Temperatur III, 637 ff., 646.
—, — — Ueberführungszahlen III, 616 ff.
—, —, Zusammensetzung III, 644 ff.
—, Bewegung der III, 583 ff.; s. auch Galvanische Elemente, Planck's Theorie.
—, —, Differentialgleichungen für druckfreie III, 583 ff.
Ionen, Bewegung, entwickelte Darstellung III, 583.
—, —, — —, Berücksichtigung der Reibung III, 585 ff.
—, — in binären Elektrolyten III, 585 ff.
—, — in Mischungen binärer Elektrolyte III, 586 f.
—, Entstehung, Ostwald'sches Schema der III, 819 f.
—, Erschöpfung III, 511 f.
—, Form III, 585.
—, freie III, 566 ff., 570.
—, Hülle der III, 515, 639, 641.
—, Hydratisirung III, 639 ff.
—, Kräfte der III, 515 f., 649 f.
—, Ladung der III, 496 f., 571.
—, —, absoluter Betrag III, 648, 812.
—, Ladung, auswählende (selective) III, 509, 510 ff.
—, —, Erschöpfung III, 511 f.
—, —, Gleichheitsbedingung für positive und negative III, 498, 509, 568, 587, 1028.
—, —, Nachweis III, 504 ff., 506 ff., 508.
—, —, Ort der — auf den III, 829.
—, —, Ursprung III, 497 f., 501 ff.
—, —, Werthigkeit s. Elektrovalenz.
—, Leitung durch betheiligte III, 571 ff.
—, — —, scheinbare III, 571 ff.
—, — —, wirkliche III, 571 ff.
—, —, Theorie der III, 575 f.; s. Ionenleitung.
—, Neutralität, chemische, geladener III, 505, 796.
—, nur in Polymerisation bekannte, III, 572.
—, o- und i-Ionen III, 818.
—, Reibung der III, 610 ff.
—, Schwierigkeit aus Trägheit III, 567, 571.
—, substituirte III, 573 ff.
—, unbekannte III, 572.
— und abgeschiedene Producte III, 574.
— — Constitution III, 498 ff.
— — Dissociation III, 497 f.
—, Valenz s. Elektrovalenz.
—, Verhalten bei Wechselströmen III, 570.
—, Wanderungsgeschwindigkeit III, 576.
—, Werthigkeit der, s. Elektrovalenz.
Ionenladungen III, 571 f.; siehe unter Ionen-Ladung.
Ionenleitung III, 495 ff., 501 f., 565 ff.
—, Entscheidung über die dabei betheiligten Ionen III, 571 ff.
—, Gesetze von F. Kohlrausch III, 581, 614.
—, Theorie der III, 575 ff., 583 ff.
—, —, Hauptformeln III, 575 ff., 583 ff.
—, —, —, Geltungsbereich III, 578.
—, —, ohne Nebenvorgänge III, 579 f.

Ionenleitung, Theorie der, ohne Nebenvorgänge, für binäre Elektrolyte III, 580 ff., 613, 650.
— und Diffusion III, 607 ff.
— — Dissociation III, 650; siehe auch Verdünnungsgesetze.
— —, Arrhenius'sches Gesetz III, 651, 658, 659, 665, 706 f., 762.
— —, — —, corrigirtes III, 706 f.
— —, — —, Jahn's Berechnungen III, 654 ff.
— —, — —, Prüfung III, 652, 653, 658, 659, 691.
— —, — —, Walden's Untersuchungen III, 657 ff.
— und freie Elektricität III, 566 ff.
— — Reibung III, 585 ff., 588 ff., 613 f., 741 ff.
— — —, Abhängigkeit von Concentration III, 589 ff., 593 ff.
— — —, Abhängigkeit von Constitution III, 597 f.
— — —, Abhängigkeit von Lösungsmittel III, 595, 605 f.
— — —, Abhängigkeit von Moleculargewicht III, 596 ff.
— — —, Abhängigkeit von Temperatur III, 591 ff.
— — —, Grösse III, 588.
— — —, Parallelität III, 589 ff., 601 ff., 605.
— — —, reciprokes Verhalten III, 606, 613.
— — Verdünnung und Verdünnungsgesetze III, 660 ff.
— — Zusätze III, 739 ff., 746.
—, Vorgang bei III, 566 ff., 570 ff., 1017.
Ionenschichten III, 566 f., 569.
Ionisirende Kraft II, 443.
Ionisirung III, 57 ff.; s. auch Dissociation.
—, stufenweise III, 578.
— von Elementen III, 499 f.
Ionisirungsvermögen II, 443.
—, J. J. Thomson-Nernst'sche Theorie III, 513, 517.
— und Constitution III, 421.
— — Dielektricität III, 513 ff., 515, 517, 518 ff.
—, Walden's Regel III, 520.
Ionogen III, 912.
Isohydrie III, 113.
Isohydrische Lösungen III, 111 ff., 748 ff., 780 ff.
— —, Bedeutung III, 111.
— —, Bedingung für, mit gemeinsamem Dissociationsproduct III, 114, 751 ff.
— —, —, ohne gemeinsames Dissociationsproduct III, 113, 751.
— —, Beziehungen, nach Arrhenius III, 115 f.
— — und Avidität III, 780 ff.
Isohydrische Lösungen und Concentration III, 748 ff.
— — — Leitfähigkeit III, 748 ff., 752.
— — — —, Formeln von Barmwater III, 765 f.
— —, — und Mischung III, 111, 748.
Isolatoren III, 190, 460.
Isopiesten I, 113, 185.
Isothermen I, 23, 111 ff., 475; II, 373.
— der Dämpfe I, 434 ff.
— der Gase I, 185, 411.
—, kritische I, 439.
Isotonie II, 122; III, 5 f., 51.
Isotonischer Coëfficient II, 122 f.

J.

Jäger II, 565; III, 357, 467, 470, 474, 481 f., 484 f., 487, 890, 991.
Jahn, Hans III, 336 f., 362 f., 446, 496, 654 ff., 682, 691, 695, 715 f., 717 f., 781, 784, 830 ff., 834 ff., 838 ff., 843, 855 ff., 886, 889, 904, 936, 961, 1009, 1020, 1098, 1108 f., 1110, 1115, 1117, 1125, 1127, 1150 f., 1153, 1156 f.
Jakowkin III, 800, 959, 970.
Jamin I, 477; II, 138.
Jeannetaz II, 292.
Jochmann II, 7, 9, 12, 17, 18.
Johnson III, 1038.
Jolly I, 386, 389; II, 16, 115.
Jones, H. C. III, 537, 555, 556, 594, 627 f., 635, 653, 1024.
Joule I, 8, 368; II, 4, 7, 8, 9, 24, 216; III, 263.
Joule (Arbeitseinheit) III, 237.
Joule'sches Gesetz III, 334, 348.
— —, Ableitung III, 334.
— — in Inductionskreisen III, 347 f.
— —, Prüfung III, 335.
— — und disruptive Entladung III, 254 f., 346 ff.
— —, Verhältnisse in Geissler'schen Röhren III, 339.
Joulewärme III, 326, 329, 330, 334 ff., 361, 368, 417.
— in Elektrolyten III, 336 ff., 830 ff., 838 ff.
— — Gasen III, 337 ff., 343 ff.
— — Metallen III, 335 f., 347.
—, Nichtumkehrbarkeit der III, 348.
Julius Robert Mayer'sche Gleichung I, 188, 193.

K.

Kahlbaum II, 166, 168.
Kahlenberg, L. II, 540, 545, 809.
Kanitz, A. II, 488 f.
Kanolt III, 639.
Katalysatoren III, 823 ff.

Katalytische Wirkung II, 410 f., 415; III, 823 f.
Kathode III, 566.
Kathodenstrahlen, Energie der III, 341.
Kation II, 126; III, 496.
Kation-Anionelemente III, 912 ff.; s. Galvanische Elemente.
Kationelemente III, 912; s. Galvanische Elemente.
Kationogen III, 912.
Kerne, elektrische III, 380.
Khanikoff II, 432.
Kilowatt III, 237.
Kirchhoff, Gustav I, 221, 251; II, 93, 201, 394, 497, 507 ff., 515 f., 525, 557; III, 190, 246 f., 269 ff., 303, 467, 479 f., 481 f., 1089.
Kirchhoff'sche Bewegungsgleichungen I, 251 ff.; II, 73 ff., 272 ff.
— Gleichung der Lösungs- und Verdünnungswärmen II, 508, 556, 561, 563; III, 886.
Kirchhoff'scher Process II, 507 ff.
Kiripitscheff I, 361.
Kistiakowsky III, 778.
Klein, K. R. III, 1146, 1148.
Knoblauch III, 461.
Knüpfer III, 924 ff., 1004 f.
Koch I, 331; III, 1117.
Kochan III, 964.
Kohlrausch, Friedrich II, 125, 126, 206, 282 f., 290, 470; III, 21, 348, 373 ff., 377, 379, 383, 384, 465, 481 f., 496, 515, 525, 528 f., 532, 549, 557, 581 f., 614 f., 629, 630 ff., 648 ff., 699, 817, 921, 1013, 1016, 1131, 1132, 1134, 1137 ff.
—, R. III, 433, 437, 452.
Kohnstein II, 544.
Konowalow II, 526, 529; III, 164.
Konowalow'sche Regel II, 527 ff., 538, 540.
Kopp II, 171, 177 ff., 209, 216, 234.
König, A. III, 423 ff., 428.
Körpersubstanz, letzte Eigenschaften der I, 373.
Kösters III, 851.
Kraft II, 372, 389.
Kraftfläche III, 204.
Kraftlinien III, 194, 199, 218.
Kraftvirial I, 46 ff.
Krapivin III, 538, 743.
Kraus III, 541, 637.
Kreichgauer III, 470.
Kritische Dichte I, 414, 416 ff.
— Mischungstemperatur II, 342.
— Temperatur I, 405, 414 ff.; II, 173 ff., 256 ff.
Kritischer Druck I, 414 ff.
— Punkt s. kritischer Zustand.
— Zustand I, 405 f., 413 f., 422, 437; I, 5 4.
Kritischer Zustand, Arbeit im I, 443.
— —, Bedingung dafür I, 437 ff.
— —, Energie im I, 444.
— —, Entropie im I, 444.
— —, latente Wärme im I, 444.
— —, Potentiale im I, 444.
— —, specifische Wärme im I, 445, 446 f.
Kritisches Volumen I, 414, 416 ff.
Krönigs Gastheorie I, 133.
Krüger, F. III, 1141 f., 1146.
Kryohydratische Temperatur II, 585.
Krystalle II, 227, 257, 292.
—, flüssige II, 257.
Krystalloide II, 110.
Kuenen II, 553.
Kümmell III, 1013.
Kundt I, 324, 328, 356; II, 158.
Kunz III, 549, 552.
Küster II, 584 f.

L.

van Laar II, 331.
Lagrange II, 295, 303, 318.
Lagrange's Gleichungen II, 389, 391; III, 808 f., 890.
Lang III, 835.
Langbeck III, 757.
Laplace I, 373; II, 43, 47, 72.
Laplace'sche Gleichung III, 188.
Laszczynsky III, 539.
Latente Wärmen I, 77.
— —, Beziehungen zwischen I, 82 ff.
— — der Gase I, 189.
— — im kritischen Zustande I, 443.
— — und Ausdehnung I, 87.
— — — Entropie I, 77.
— — — Schmelzung II, 228, 251 ff.; III, 1066.
— — — Verdampfung I, 427 ff.; II, 156 ff.; III, 1066.
— — — Verflüchtigung II, 258.
Lebendige Kraft I, 38.
— —, Verbreitung in Gasgemischen I, 160.
Le Blanc III, 775, 883, 1096 ff., 1098, 1099, 1104, 1106, 1125.
Le Chatelier III, 1083.
Lees II, 100, 101.
Legirungen II, 450.
—, Constitution II, 450.
—, Erstarrungstemperatur II, 576 ff.; III, 167 ff.
—, eutektische II, 578 ff.
—, specifische Wärme II, 480.
—, thermische Ausdehnung II, 476.
Lehmann, O. II, 227, 257.
Leiter III, 190, 241.
—, Arten III, 465.

Leitfähigkeit, III, 190; s. Aequivalentleitfähigkeit, Ionenleitung, Leitung und Affinität, Affinität.
Leitfähigkeitsenergie III, 704.
Leitfähigkeitsgesetze, Kohlrausch'sche III, 581, 614.
—, —, Prüfung III, 581 ff., 631 ff.
Leitung III, 465 ff.
—, Arten der III, 465 ff.
— durch Elektronen III, 465 f.
— — Ionen III, 495 ff., 509; s. Ionenleitung.
— — — nach Clausius-Arrhenius III, 495 ff.
— — —, Vorgang III, 509, 565 ff.
— in Elektrolyten III, 524 ff.; s. Elektrolyte.
— — Krystallen III, 525.
— — Lösungsmitteln III, 527.
— — Metallen, auch Amalgamen und Legirungen III, 465 ff.
— — —, Abhängigkeit von Zusammensetzung III, 467 ff.
— — — nach Drude III, 381, 465, 478 ff., 485 ff., 489 ff.
— — — nach F. Kohlrausch III, 373, 465.
— — — nach L. Lorenz III, 478, 492 ff., 495.
— — — nach Ostwald III, 494 f.
— — — nach Riecke III, 377 ff., 411, 465, 478 ff., 488 ff., 491 ff.
— und Diffusion II, 113; III, 607.
— — freie Elektricität III, 565.
— — Isohydrie s. isohydrische Lösungen.
— — Structur III, 468.
— — Temperatur III, 468 ff.
— — —, Annahme von Clausius, III, 474, 478.
— — —, Gesetz von Wiedemann-Franz III, 373, 376, 383, 478, 484 ff., 492 f., 494.
— — —, Gesetz von Wiedemann-Franz, Erweiterung von L. Lorenz III, 479 ff., 483 ff., 492 f., 494.
— — —, Verhalten reiner Metalle III, 468 ff.
— — —, Verhalten von Amalgamen III, 473 ff.
— — —, Verhalten von Legirungen III, 471 ff.
— — Umgebung III, 466.
—, unipolare 802.
—, Vorgang bei III, 565 ff.
Leitungsaxen III, 195.
Leitungscoëfficienten III, 191, 232.
Leitverhältnisse, Gesetze der III, 485.
Lemcke III, 608, 707.
Lemoine I, 247, 248.
Lenz II, 113.
Le Roux III, 363.
Lévay III, 856.
Levier III, 539.
Levy, Leopold II, 35.
Lewis II, 154, 180 ff.; III, 985.
Lichtausbreitung und elektromotorische Schwankungen III, 320 f.
Liebmann III, 300.
Lindeck III, 441.
Lindemann III, 346 ff.
Lippmann III, 423 ff.
Löb III, 973, 983 f., 1145.
Localströme III, 1021 ff.
Lodge III, 620.
Löslichkeit II, 431, 439 ff.
—, elektrometrische Bestimmung III, 1012 ff., 1129 ff.
— und Constitution II, 445.
— — Druck II, 444 ff., 446, 506.
— — Homologie II, 445.
— — Isomerie II, 445.
— — Lösungsmittel II, 445.
— — Schmelztemperatur II, 445.
— — Temperatur II, 440, 446 ff.
Löslichkeitsbeeinflussung III, 117 ff.
—, Einfluss gemeinsamer Ionen III, 127.
—, Erfahrung III, 118 f., 124 f.
—, gegenseitige III, 125 f.
—, Theorie der III, 120 ff., 754 ff., 758 ff.
—, — —, allgemeine III, 127 ff., 762.
—, — —, Gleichungen von Arrhenius III, 764.
—, — —, von Hoffmann und Langbeck III, 758 ff.
—, — —, von Nernst III, 112 f., 126, 131, 757, 761.
—, — —, von Nernst, Geltungsbereich der Nernst'schen Theorie III, 133 f., 137.
—, — —, von Nernst, Noyes Erweiterung III, 123 ff., 126, 754 ff., 757, 760.
—, — —, von Weinstein III, 127 ff., 762.
Löslichkeitscurve II, 440.
Löslichkeitsverhältnisse II, 439 f.
Lösung auch Lösungsvorgang II, 442, 498.
—, Analogie mit Schmelzung II, 504.
— mehrerer Stoffe II, 448.
— und Constitutionsänderung II, 442 ff., 444.
— — Dissociation II, 442 ff.
— — Energieänderung II, 525.
— — Ionisirung II, 443.
— — Verdrängung II, 448.
Lösungen s. auch Mischungen und verdünnte Lösungen.
—, Ausdehnung, thermische II, 475 ff.
—, Capillarität der II, 476 ff.

Lösungen, Capillarität und Compressibilität II, 485.
— —, Formel von Poisson II, 452, 477, 481.
— —, — — Rodenbeck und Volkmann II, 479.
— —, — — Rother II, 479.
— —, — — Sutherland II, 479 f.
— —, — — Whatmough II, 480 f.
— —, Grenzwerthe der II, 483.
— —, Mischungsregel II, 484.
— —, moleculare II, 485.
—, — und Dissociation II, 486.
—, Compressibilität der II, 472 ff.
— — —, Abhängigkeit von Druck II, 472 ff.
—, — —, Abhängigkeit von Temperatur II, 472 ff.
—, — —, Abhängigkeit von Zusammensetzung II, 473 ff.
—, Constitution III, 429 ff.
—, correspondirende s. isohydrische.
—, Dampfspannung, über II, 556.
—, —, Babo'sche Regel II, 557 ff.
—, —, Erniedrigung der II, 557 ff., 564, 569 ff.; s. auch verdünnte Lösungen.
—, —, moleculare II, 569 ff.
—, —, Tammann's Regel II, 564.
—, —, Theorie der II, 556, 562.
—, — und Lösungswärme II, 557, 561 f.
—, — — —, Planck's Formel II, 568.
—, —, Wüllner's Regel II, 567, 569; III, 867.
—, Definition der II, 429.
—, Densitätszahlen der II, 466.
—, Dichteänderung II, 456 ff.
—, Dichtemaximum bei II, 475.
—, eutektische II, 578.
—, feste III, 178.
—, freie III, 47 ff.
—, Gefrieren von II, 571 ff.
—, — —, Theorie II, 579 ff.
—, Gefriertemperatur II, 571.
—, — und Moleculargewicht II, 583.
—, — — Molekelnzahl II, 581 ff.
—, — von, Erniedrigung der II, 577, 581 ff., 583; s. auch verdünnte Lösungen.
—, gesättigte II, 445, 506
—, Gibbs-Konowalow'sche Regel II, 578 ff.
—, Grenzwerthe der II, 483.
—, isobare II, 468.
—, isohydrische s. Isohydrie.
—, Lösungswärme der II, 496 ff.
—, —, Beziehungen nach Nernst II, 524.
—, —, — — Planck II, 518, 568.
—, —, Braun's Theorie II, 503 ff.
—, —, Duhem's Theorie II, 520 ff.
—, —, Gleichung von Le Chatelier II, 563.
Lösungen, Lösungswärme der, Kirchhoff's Theorie II, 507 ff.
—, —, — —, Darstellung nach Planck, II, 512 ff.
—, —, — —, Ergänzung II, 510 ff.
—, —, — —, Erweiterung II, 516 ff.
—, —, — —, Gültigkeitsbereich I, 509 f.
—, —, — —, Prüfung II, 515 ff.
—, — und Gehalt II, 501 ff.
—, — — Löslichkeit II, 503 ff.
—, — — Molekelnzahl II, 502.
—, — — specifische Wärme II, 497 f.
—, — — Temperatur II, 497 ff., 525.
—, Reibung der II, 486 ff.
—, —, Formel von Arrhenius II, 477 ff.; III, 608 ff.
—, —, Formel von O. E. Meyer II, 476 ff.
—, —, Formel von Weinstein III, 610 ff.
—, — und Concentration III, 589 ff., 594 ff.
—, — — Constitution III, 597 ff., 600.
—, — — Dissociation III, 489.
—, — — Moleculargewicht II, 489; III, 597 f., 599, 600.
—, — — Temperatur III, 591 ff.
—, specifische Wärme II, 489 ff.
—, — —, moleculare II, 496.
—, — — und Concentration II, 494.
—, — — — Dichte II, 495 ff.
—, — — — Mischungsregel II, 489 ff.
—, — — — Tammann's Regel II, 492.
—, — — — Woestyn'sche Regel II, 495.
—, — — — Zusammensetzung der II, 489 ff., 494.
—, übersättigte II, 447 f.
— und Aggregatzustand I, 429.
— — Concentration II, 477 ff.
—, Verdichtung, relative II, 461 ff., 470 ff.
—, verdünnte s. verdünnte Lösungen.
—, Verdünnung, relative II, 461 ff., 470 ff.
—, Volumänderung II, 458 ff.
—, zusammengesetzte III, 739 ff.
—, —, Einfluss von Elektrolyten III, 745 ff.
—, —, Einfluss von Nichtelektrolyten III, 739 ff.
—, —, Frage nach Additivität III, 771 ff., 778.
—, —, Leitfähigkeit III, 739 ff., 765 ff.
—, —, Ueberführungszahlen III, 766, 768, 769 f.
—, —, und Gefrierpunktserniedrigung III, 771 ff.
—, —, — —, Berechnungen und Untersuchungen von Abegg III, 771 ff.

Lösungen, zusammengesetzte, und Gefrierpunktserniedrigung, Berechnungen und Untersuchungen von anderen III, 775 ff.
—, Zustandsgleichung der 451 ff., 456.
Lösungsdruck III, 1018 f.; s. osmotischer Druck.
—, Grösse III, 1023 ff.
Lösungsgleichgewicht III, 62, 97.
Lösungsmittel II, 443.
—, Einfluss der III, 82, 93, 94, 110.
—, freie und gebundene III, 39.
—, ionisirende Kraft der III, 512 ff., 518.
—, Umsetzung mit II, 444; III, 547.
—, Vertheilung zwischen II, 449 f.
Lösungswärme s. Lösungen, verdünnte Lösungen.
Lötstellen III, 349.
Long III, 607.
Longuinine II, 432.
Loomis II, 206; III, 167.
Lorberg III, 269, 301 ff., 373.
Lorentz, H. A. I, 57 f., 376, 410; II, 131, 453 f.; III, 16, 181, 222 f., 373.
Lorenz, L. II, 291; III, 383, 411, 478, 479 f., 481, 483 ff., 487 f., 492 ff., 495.
Loschmidt I, 343, 344; III, 380, 383.
Lossen II, 178.
Lovén III, 787.
Loweds III, 404.
Lowry III, 558.
Luminescenz III, 345.
Lummer II, 26.
Luther III, 912, 928 ff., 933 ff., 941 ff., 944, 950, 1006, 1123.
Lyon III, 501.

M.

Macgregor II, 485.
Macintosh III, 545, 969, 1013.
Magnete, Axe der III, 189.
—, permanente, temporäre III, 259.
Magnetische Steighöhe III, 304 f.
Magnetisirbarkeit III, 261.
Magnetisirung III, 189.
— und Kraft III, 189, 271.
— — specifische Wärme III, 260.
— — — —, Satz von Stefan III, 266 ff.
— — Temperatur III, 261 ff.
Magnetisirungsenergie III, 259 ff.
—, Satz von W. Thomson III, 261, 263.
—, Verluste III, 266 ff.
— und Wärme III, 260 f., 263.
Magnetismus III, 180 ff.
—, Continuitätsgleichung des III, 201.
—, Deformationsströme der III, 217.
Magnetismus, Dichte des III, 187 f.
—, — —, freie III, 187.
—, — —, wahre III, 187.
—, Drehungsmoment des III, 233.
—, Druckkräfte des III, 209 ff.
—, Energie des III, 184 ff., 189 ff., 213, 232, 259 ff.
—, — —, Theorie von Maxwell III, 329 ff.
—, — —, Theorie von Maxwell, Begrenzung der III, 332.
—, Entropie III, 229.
—, Erhaltung des III, 200.
—, Inductionscoëfficienten III, 184.
—, Inductionsgleichung III, 188.
—, Inductionskräfte des III, 331 ff.
—, Inductionslinien III, 199.
—, Kraft des III, 183 f., 232.
—, — —, elektromotorische III, 331.
—, — —, freie III, 183.
—, — —, Gauss-Coulomb'sche Gleichung III, 187.
—, — —, Laplace-Poisson'sche Gleichung III, 187.
—, — —, magnetomotorische III, 331 f.
—, — —, ponderomotorische III, 332 f.
—, — —, wahre III, 183.
—, Menge des III, 188, 212, 232.
—, Moment des III, 189, 232.
—, Natur des III, 181 f.
—, Polarisirung III, 184, 212.
—, Polarisirungspotential III, 212 f.
—, Polarisirungsstrom III, 199, 221.
—, Potential des III, 185 ff., 202, 232.
—, specifischer III, 232.
—, Strömung des III, 199, 221.
—, —, Energie der III, 199 f., 232.
—, —, Geschlossenheit der III, 201.
—, Thermodynamik des III, 180 ff.
Magnetostriction III, 303; s. Elektrostriction.
— und Temperatur III, 304.
—, Untersuchungen von Quincke III, 303 ff.
Magnus I, 386, 447 ff.; II, 15.
Maltby III, 554, 629.
Mann III, 177.
Margules II, 533.
Marignac II, 113, 114, 128, 129, 493.
Mariotte'sches Gesetz I, 121.
Martinetti II, 139, 140.
Massengesetz s. Guldberg-Waage'sches Gesetz.
Massengleichgewicht s. Gleichgewicht.
Masson III, 581 f., 620.
Massoulier II, 589.
Mathias II, 494.
Mathiessen III, 471, 474.
Maxwell I, 7, 14, 58, 251, 302 ff. 323, 329, 352, 376, 434; II, 94, 287. 288, 389, 394, 397; III, 181, 183 f., 209, 245, 307 ff., 329 ff., 332.

Maxwell's Gastheorie I, 131, 276 ff., 300 ff., 481; II, 79.
— Princip der Geschwindigkeitsvertheilung I, 134 ff., 151 ff.
— Theorie, Deutung von I, 300 ff.
Mayer, Julius Robert I, 8, 17, 80.
—, Satz der specif. Wärmen und des Wärmeäquivalents I, 81.
—, Lothar II, 204.
Megohm III, 235.
Mehrfachpunkte II, 263, 335 ff.
Mejer, Wildermann II, 403, 405; III, 654, 777 ff.
Melander I, 386, 387, 389.
Mendelejeff I, 361; II, 32, 34, 38, 204, 441, 566.
Merrian III, 1156.
Metastabilität III, 230.
Meyer, G. III, 984.
—, O. E., I, 239, 323, 326, 328, 330, 334, 344, 348, 350; II, 285, 486.
—, —, Gastheorie I, 134 f., 266.
—, —, Reibungstheorie I, 315 f.
— —, Wärmeleitungstheorie I, 348 ff.
Mie III, 339.
Mikrofarad III, 235.
Mikrohm III, 235.
Milbauer III, 823.
Milliampère III, 235.
Miolati III, 771.
Mischbarkeit II, 439.
Mischkrystalle II, 339 f.
Mischungen II, 429; s. auch Lösungen.
—, Capillarität s. unter Lösungen.
Mischungen, Concentrationsverhältnis gegen Dampf s. Konowalow'sche Regel und Gibbs'sche Regel.
—, Dampfspannung II, 526 ff., 540 ff., 543.
—, —, geschichteter II, 528, 543.
—, —, Gibbs'sche Regel II, 540.
—, —, Konowalow'sche Regel II, 527 ff., 538, 540.
—, — und Zusammensetzung II, 530 f.
—, Dichteänderungen bei II, 451 ff.
—, Gefrieren von II, 571 ff.
—, kritische Temperatur II, 552 ff.
—, Partialdruck II, 532 ff.
—, — und Concentration II, 543.
—, Siedetemperatur II, 530, 538, 541.
—, specifische Wärme II, 489 ff.
— und Temperatur II, 439 ff.
— — Volumänderung II, 456 ff.
—, Verdampfung von II, 527.
—, —, Theorie für drei Bestandtheile II, 548 ff.
—, —, Theorie von Duhem II, 535 ff.
—, —, Theorie von Margules II, 533 ff.
— —, Theorie von van der Waals II, 544 f., 547.
Mischungen von Dämpfen und Gasen s. Gasgemische.
— — Flüssigkeiten II, 438 ff.
—, Zusammensetzung des Dampfes von II, 530 ff.
Mischungsvorgang II, 439, 498.
Mischungswärme II, 496 f.; s. auch Lösungen.
—, Kirchhoff's Theorie der II, 507 ff.
—, Maximum der II, 499.
Mitführungszahl III, 375, 417.
Modificationen II, 230, 242 ff., 256; III, 1081.
Mohr, E. C. J. II, 339, 341.
Molecularbewegung I, 38.
— der festen Körper I, 35; II, 192 ff.
— — Flüssigkeiten II, 27, 193.
— — Gase I, 128.
—, Energie der I, 27.
Moleculargeschwindigkeiten I, 133 ff., 142 ff.
—, Vertheilung der I, 134 ff., 151 ff.
—, — in bewegten Gasen I, 151 ff.
—, — in Gasen mit inneren Wirkungen I, 157.
—, — in Gasgemischen I, 158 ff.
Moleculargewicht I, 125; II, 39, 100.
— von Atom- und Molekelngruppen I, 197.
Moleculargewichtsrechnung I, 197; III, 79, 83 f., 88 ff.
Molecularleitfähigkeit s. Elektrolyte, Aequivalentleitfähigkeit.
Molecularmagnete III, 189.
Molecularschwingung II, 194 ff.
Molecularvolumen I, 126; II, 177, 204, 465.
— der Dämpfe II, 177.
— — festen Körper II, 209 ff.; III, 1071 ff.
— — Flüssigkeiten II, 177; III, 1071 ff.
— — Gase I, 126; II, 177.
— gelöster Stoffe II, 465, 470.
— — —, Regel von Kopp II, 178.
Molecularwärme der festen Körper II, 212 ff., 216, 224 ff.
— — Flüssigkeiten II, 152, 213.
— — Gase I, 199, 243; II, 152, 213.
— im absoluten Nullpunkt III, 1072.
Molekeln, geladene III, 376 ff.
—, Geschwindigkeit der beweglichen III, 410.
—, Ladung der beweglichen III, 411.
—, Masse der beweglichen III, 411.
—, Zahl der beweglichen III, 411.
Molekelnzahlen I, 197; II, 315.
Moment, elektrisches III, 421.
—, magnetisches III, 189.
Mond III, 801.
Monsacchi III, 461.
Moore III, 983.

Morgan, R. L. III, 639.
Morse III, 119.
Moser, J. III, 443, 445, 868 f., 882 f., 897.
Moutier I, 426.
Mühlenbein III, 594.
Müller, E. III, 959, 971.
—, Werner III, 451 f.
—, Wolf Johannes III, 1120 ff., 1122 ff.
v. Münchhausen II, 138.
Muraoka III, 475.

N.

Nachwirkung s. feste Körper.
Nagaoka III, 334.
Natanson, Eduard II, 9, 16.
—, Ladislaus II, 94 ff., 388 ff.
Naumann III, 453, 973, 983.
Nebenreactionen II, 411, 414.
Neccari III, 56.
Negbauer III, 1054.
Nernst, Walter I, 237, 248, 249; II, 123, 127 f., 172, 231, 425, 427, 527 ff., 586; III, 117 f., 119, 122 ff., 124, 400 ff., 405, 418, 419, 430, 432, 444, 451, 496, 504, 505 ff., 513 ff., 522 ff., 570, 737 ff., 790, 813, 858, 876, 884, 888, 904, 915, 917, 921, 927, 945, 961, 969 f., 972, 987 ff., 992 ff., 1000 ff., 1017 ff., 1019 ff., 1031, 1032, 1054, 1057, 1059 ff., 1063 ff., 1068 ff., 1074 ff., 1078, 1082, 1083, 1129, 1150, 1156.
Neumann, Bernhard III, 919, 1023 f.
—, C., III, 207, 213.
—, Frl. Else III, 1138 ff., 1141.
—, F. E. II, 45.
Neutrale Temperatur III, 362.
Neutralisirung, chemische III, 135.
Neutralisirungsgleichgewicht III, 136.
Neutralisirungswärme III, 138 ff., 835.
—, Regel von Arrhenius III, 140.
Neville III, 167.
Newton I, 252, 253; II, 400, 401.
Nichtleiter III, 190.
Niederschlagsmembran II, 115, 130.
Niels Bjerrum III, 1057.
Nies II, 234.
Niveauflächen, elektrische III, 192, 218.
Nordenskiöld II, 447.
Normal-Eichungs-Commission, Kaiserliche II, 446, 460, 475.
Noyes, A. II, 404; III, 7 f., 16, 116, 118 f., 123 ff., 125, 133, 500, 551, 555, 621 f., 688, 754 ff., 756, 760, 775, 833, 1008, 1014.
Nutzeffect III, 854, 893.

O.

Oberbeck III, 440, 468, 858, 1111, 1114.
Oberflächenenergie, elektromagnetische III, 237 ff., 273 f.
Oberflächenspannung s. Capillarität.
—, moleculare II, 51 f.
v. Obermayer I, 329, 331, 357.
Occlusion II, 431, 801.
Oeholm III, 607.
Ogg III, 916, 926 f., 989 f.
Ohm III, 190.
Ohm (Widerstandseinheit) III, 235.
Ohm'sches Gesetz III, 191, 325, 342, 565, 570, 1123.
Omodei II, 234.
Orlich III, 1135.
Osaka III, 764 f., 777.
Osmose II, 114 ff.
—, Aequivalent der II, 115.
—, Druck der II, 116.
Osmotische Arbeit II, 118 f.; III, 3 f., 6 ff.
— — beim Durchgang durch halbdurchlässige Wände III, 21 ff.
— Concentration III, 14.
Osmotischer Druck II, 116; III, 1 ff., 17, 48, 178, 1018.
— —, Definitionen nach Planck III, 21.
— —, Theorie von Boltzmann III, 130.
— —, Theorie von van't Hoff II, 118 ff.
— —, Theorie von Nernst III, 737 ff.
— — und Arbeit III, 3 ff., 1018.
— — — Concentration II, 116, 121 f.; III, 1 f.
— — — Gasdruck II, 128; III, 3 f.
— — — Temperatur II, 116, 120; III, 2 f.
Osmotisches Gleichgewicht III, 33 f.; s. verdünnte Lösungen.
Ostwald, Wilhelm II, 51, 109, 113, 114, 127, 152, 164, 170, 174, 178, 210, 229 f., 231, 324, 366, 411, 431, 437, 449 f., 459 f.; III, 142, 432, 434 ff., 494 f., 496, 504, 505, 562 ff., 601, 637, 644, 660 ff., 681, 684 ff., 696, 779, 785 ff., 819 f., 826 f., 828 f., 919, 986, 1007, 1013, 1098.
Ostwald'sches Gesetz der Modificationen II, 232 f.
— Verdünnungsgesetz s. Verdünnungsgesetze.
Oxydation III, 820, 827.
—, chemische III, 823.
—, Einfluss der Elektrode III, 823 ff.
—, elektrische III, 820, 945 f.
—, Gang der III, 828.
—, materielle III, 820 f., 950 ff.
—, Ostwald's Schema III, 826.
—, Sitz der III, 820.
—, stufenweise III, 829 f.
— und Temperatur III, 825.

Oxydationselemente s. galvanische Elemente.
Oxydationspotential s. galvanische Elemente.

P.

Paalzow III, 254.
Pagliani II, 496; III, 56.
Palmaer III, 1021.
Parallelosterismus II, 210.
Partialdrucke I, 161, 197.
—, Dalton'sches Gesetz der I, 161, 197.
— und Concentrationen I, 198 ff.
— — Molekelnzahlen I, 198.
Partialvolumen I, 197.
Paschen III, 252, 428, 435, 440, 441, 442, 444, 450 ff.
Passivität 802, 1122 ff.
Patterson III, 808.
Pauli III, 1057.
Pawleski II, 173, 552 f.
Péau de St. Gilles II, 426.
Peirce III, 455 ff.
Pékar II, 485.
Peltier III, 349.
Peltierwärme III, 349, 353, 361, 362 f., 370, 373, 375, 377 f., 388, 395, 399, 416.
— an Elektroden in Elektrolyten III, 843 ff., 846, 847.
Pernet II, 280, 291.
Perry III, 434.
Person II, 252.
Peters III, 946 ff.
Petersen III, 102 ff., 857 ff.
Petit II, 152.
Pettersson II, 234, 251.
Pfaff III, 432.
Pfaundler II, 138.
Pfeffer II, 116 ff., 120 ff., 130, 131; III, 1 ff., 8 ff., 33.
Phasen I, 118; II, 294 ff., 328 ff., 330 (Definition).
Phasenregel II, 296 ff., 301, 305 f., 334; III, 35 f., 990 f.
Physikalisch-Technische Reichsanstalt III, 357, 467, 481, 629.
Pickering II, 465, 571 ff., 577 ff.
Pictet II, 162, 256.
Pisati II, 207.
Pissarjewski III, 608, 707.
Planaria III, 466.
Planck, Max I, 19, 20, 21, 247, 248, 434; II, 26, 253 ff., 263 ff., 299, 302, 304 ff., 312, 333, 512 f., 518 f., 567 f., 586; III, 21 ff., 29, 31, 49, 56, 64, 65, 73, 115, 154, 165, 166, 179, 328, 349, 367, 370, 374, 384, 444, 681, 708, 858, 863, 882, 940, 1017, 1024 ff., 1026 ff., 1032 ff., 1046 ff., 1054 ff.
Planck'sche Principe I, 19 ff.
— Wärmetönungsformel III, 55, 75, 98, 99.
— Potentiale II, 305; III, 33.
Planck's Gesetz der Wärmetönung II, 311.
Plasticität II, 230.
Plato, F. II, 446, 463, 475.
Plattner II, 138.
Plotnikow III, 532, 540.
Poggendorff III, 436 ff., 441.
Poggiale II, 506.
Poincaré II, 463.
Poiseuille II, 81.
Poiseuille'sche Formel 76, 78.
Poisson II, 93, 201, 208, 286, 453, 477 f., 486; III, 25.
Polarisation III, 796 f., 1089; s. auch Abscheidungsspannung, Zersetzungsspannung.
—, anodische, kathodische III, 1119, 1132, 1133.
—, Arten der III, 1089 f.
—, Hauptsatz III, 1091.
—, Helmholtz' Theorie III, 796 f.
—, Maximum der III, 1094 ff.
—, Phase der III, 1134 ff., 1137, 1138, 1140 ff.
—, Reactionstheorie III, 1090 ff.
— und Concentration III, 1105 f., 1107.
— — Elektrolyt III, 1103 f.
— — elektromotorische Kraft III, 1096, 1100 ff., 1119.
— — Gegenion III, 1104.
— — Stromgang III, 1094 f., 1107 ff., 1111, 1120 ff.
— — Temperatur III, 1125 ff.
— — Uebergangswiderstand III, 1117 f.
Polarisationscapacität III, 1131 ff.
—, Phase der III, 1135, 1138, 1140 f., 1142 ff.
—, Theorie von F. Kohlrausch III, 1132 ff., 1138.
—, — — Warburg III, 1134 ff., 1138, 1140.
—, — — —, Untersuchung von Frl. Else Neumann III, 1138 ff.
—, — — —, Untersuchungen von M. Wien III, 1142 ff., 1145.
— und Concentration III, 1133 f.
— — Diffusion III, 1134.
— — elektromotorische Kraft III, 1132 f.
— — Polarisation III, 1132 ff.
Polarisationselemente III, 1093, 1128 f.
Polarisationsstösse III, 1121 f.
Polarisationsstrom III, 1145 ff.
Polarisirung des Aethers III, 222 ff., 225.
—, dielektrische III, 183, 190, 212, 507.
—, magnetische III, 182, 190, 212.
Polarisirungspotential III, 212 f.
Polarisirungsstrom III, 190; s. Ströme.

Polymerisation III, 546, 666 ff.
Ponsot III, 174, 178.
Potential (von Kräften) III, 185.
Potentialcoëfficienten III, 243.
Potentialgefälle III, 338 f., 344.
Poynting II, 155; III, 204.
Präcipitationswärme III, 141.
Primärreaction III, 827.
Pringsheim II, 26.
Pulfrich II, 283.

Q.

Quecksilber s. Flüssigkeiten.
Quincke II, 130, 479, 483; III, 26, 262, 299 ff., 303 ff., 423.

R.

Ramsay, S. I, 469; II, 51 ff., 53, 168, 170, 179, 196, 259, 485; III, 801.
Rankine I, 360, 368; II, 8, 158.
Raoult II, 581; III, 167 f., 170 f.
Raoult'sches Gesetz II, 581; III, 167 ff.
Raumdichte, elektrische III, 186.
—, magnetische III, 187.
Rayleigh II, 397; III, 808.
Reactionen II, 407, 410 ff.
—, gleichmässige II, 417.
— in Molekelngruppen II, 420 ff.
—, untersuchte II, 423 ff.
Reactionscoëfficienten II, 408 ff.
Reactionsfähigkeit s. Affinität.
Reactionsgeschwindigkeit II, 400 ff.
—, Hauptgleichungen II, 408, 409, 413 ff.
— und Stromstärke III, 978 ff.
—, —, Gültigkeitsbereich II, 410 f., 416.
—, Wegscheide'sche Gleichungen II, 413 f.
Reactionsgleichgewicht II, 409.
Reactionsgleichungen II, 408 f.
Reactionswärme s. Wärmetönung, Umwandlungswärme.
— im absoluten Nullpunkt III, 1063, 1084.
— und freie Energie III, 878 f.
Reduction III, 820 ff., 827, 977 ff.
—, chemische III, 823.
—, Einfluss der Elektroden III, 822 ff., 981 ff., 983 ff.
—, elektrische III, 820 f., 945 f.
—, materielle III, 820 f., 950 f.
—, Ostwald's Schema III, 827.
—, Sitz der III, 820.
—, stufenweise III, 822.
— und Stromstärke III, 977 ff.
— — Temperatur III, 825.
Reductionselemente s. galvanische Elemente.
Reductionspotential s. galvanische Elemente.
Regnault I, 386 ff., 388 ff., 394 ff., 419, 440, 447 ff., 453 ff., 477; II, 8, 10 f., 14, 26, 31, 138 f., 156, 161 ff., 252, 259, 457, 479, 515, 525.
Reibung der festen Körper siehe feste Körper.
— — Flüssigkeiten s. Flüssigkeiten.
— — Gase s. Gase.
— — Lösungen s. Lösungen.
Reibungscoëfficienten I, 252, 298, 313; s. auch feste Körper, Flüssigkeiten, Gase, Lösungen, Mischungen.
—, Abhängigkeit von Molekulargeschwindigkeit I, 318.
—, — — Weglänge I, 318.
—, — — Wirkungssphäre I, 319.
—, — — Zusammensetzung II, 486 ff.
—, kinetische Ableitung der I, 313 ff.; II, 91.
—, Theorie nach Weinstein I, 320 ff., 377; II, 89, 91; III, 610.
— und Atomicität I, 270, 307, 331 ff.
— — Dichte, Druck und Temperatur I, 298, 319, 321, 325 ff., 329.
—, Verhältniss der zu einander I, 255, 269.
Reibungselektricität III, 461.
Reibungswärme und elektrische Energie III, 346.
Reicher II, 248; III, 653, 685.
Reinders III, 992.
Reinganum III, 479.
Reis II, 147.
Relaxationsdauer I, 303; II, 93, 96, 289.
Rellstab II, 81.
Reststrom III, 1150 ff.
—, Entstehung und Theorie nach Jahn III, 1150 ff., 1156.
—, — — —, Prüfung III, 1154 ff.
—, Theorie von Nernst III, 1151 ff., 1156 ff.
—, — — —, Prüfung III, 1156 f.
Restzahl II, 465 ff.
Reyher II, 489, 589 f., 597 f., 608 f.
Reymond, Du Bois, E. III, 451 f.
Reynolds III, 531.
Richards, Th. W. III, 808 f., 985.
Richardson II, 168.
Richarz II, 214; III, 798, 850, 1120.
Riecke II, 288, 423; III, 346, 347, 376 ff., 379, 381 ff., 384, 388 f., 406 ff., 411 ff., 465.
Ries III, 251 ff., 254, 258.
Riesenfeld III, 813 f., 815 f.
Ritter II, 261.
Robin I, 426.
Rodenbeck II, 479.
Röntgen II, 474, 485; III, 215, 225.
Rose III, 1013, 1016.
Rossetti II, 34, 38.
Roth III, 689, 695, 745.
Rother II, 479, 484.

Rothmund II, 440; III, 486, 515, 735, 737, 738, 1009, 1019.
Rowland II, 138; III, 215.
Rudolphi III, 695 ff., 697, 700, 790.
Rudorf III, 449, 576 ff., 581.
Ruer III, 1117.
Rühlmann I, 453.
Ruhoff III, 545.
Russ III, 935 f., 982.

S.

Sachs II, 85.
Sack III, 552, 557.
Sackur III, 938 f., 940 f., 1012.
Sättigungszustand I, 445.
Salcher III, 687.
Sammet, V. III, 621, 622, 992, 1005 ff., 1009, 1017.
Sand III, 970, 972, 1009.
Sanford III, 466.
Sarrau I, 368, 439, 458.
Schaffgottsch II, 580.
Schaller III, 548, 698 ff.
Schapire III, 690, 695, 697.
Schaposchnikow III, 746.
Scheel II, 35; III, 1087.
Scheffer II, 111.
Scheidung, elektrolytische III, 1124 ff.
Schiff II, 147, 149; III, 178, 461.
Schiller I, 21.
Schlagweite III, 248.
Schlundt III, 625.
Schmelzarbeit II, 229.
Schmelzdruckcurve II, 245 ff., 255 ff.
Schmelzdruckformeln II, 239 ff., 248.
Schmelzen II, 226 ff., 329.
—, Dichteänderung beim II, 234.
—, Volumänderung beim II, 235, 236, 246 f., 248.
—, Wärmeinhalt beim II, 249.
Schmelzgeschwindigkeit II, 405.
Schmelztemperatur s. auch Erstarrungstemperatur.
— und Atomvolumen II, 230, 248, 250.
— — Cohäsion II, 249.
— — Constitution II, 231.
— — Druck II, 235 ff., 256 f.
— — Modification II, 230, 242 ff., 256.
— — Moleculargewicht II, 231.
Schmelzvorgang II, 226 f.
Schmelzwärme II, 190, 235, 237.
— und absolute Temperatur III, 1080.
— — Druck II, 254.
— — kritische Temperatur II, 256.
— — kritischer Zustand II, 257.
— — specifische Wärmen II, 251 ff.
— — Temperatur II, 251.
Schmidt II, 115, 117, 553; III, 337 ff., 451.
Schneider II, 474, 485, 580.
Schönherr III, 1134.
Schönrock III, 1109, 1125.
Schrader II, 173, 766.
Schreinemakers II, 341 ff., 345, 545.
Schröder II, 178, 209.
Schükarew III, 704 ff.
Schüller II, 490.
Schultz, G. III, 1102.
Schulze-Berge III, 432.
Schumann, O. II, 164, 172.
Schwartz, David III, 756.
Scott III, 1132, 1134.
Sebald III, 514.
Secundäre Wärme III, 839, 856, 886.
Seebeck III, 432.
Seidenstieker III, 1008.
Selbstdissociation s. Dissociation.
Selbstinduction III, 305.
Shephard III, 991.
Shields II, 51 ff., 53; III, 801.
Siedelinie II, 555.
Siedetemperatur I, 447 ff., 456; II, 153 ff., 191.
—, empirische Gesetze II, 159 ff., 468.
—, Gesetz von Dalton I, 449; II, 167, 170.
—, — — Ulrich Dühring II, 162 ff., 167.
—, — — Kopp II, 171, 174.
—, Gleichung von Heinr. Hertz II, 157.
— und Cohäsion II, 249.
— — Constitution II, 166 ff., 172 ff.
— von Lösungen s. diese und verdünnte Lösungen.
— — Mischungen II, 530.
Siedeverzug I, 442; II, 191.
Siemens, Will. III, 471, 475.
Sims II, 433, 435.
Slotte II, 81.
Smale III, 446, 456 ff., 956 ff., 961 ff., 963 f., 965 ff.
Smits III, 156 ff., 159 f.
Spaltbarkeit II, 292.
Spannkraft s. Spannung unter Dämpfe und Gase, auch Dampfspannung.
Spannungscoëfficient I, 80, 109; s. auch Gase.
Spannungscurve I, 423, 444, 451; II, 153 ff., 260.
Spannungsgesetz von Poggendorff III, 436 ff.
—, Volta'sches III, 428 ff., 438.
— —, Ableitung von Drude III, 387, 429.
—, — — Helmholtz III, 428.
—, — — Planck III, 369, 387, 429.
—, — — Thomson-Clausius III, 429.
—, — — Weinstein III, 395.
Spannungsgleichung I, 423, 449; II, 157 ff., 260.
Spannungsreihe der Isolatoren III, 460 ff.

Spannungsreihen III, 432 ff., 435, 453, 459.
Spannungsverlust III, 1102 f.
Spannungswärme I, 77.
— der Gase I, 193.
Specifische Wärmen I, 77.
— —, Beziehungen zwischen den I, 81 ff.; II, 149.
— — der Dämpfe I, 428 f., 457 f.
— — — festen Körper II, 210 ff.; III, 1071, 1085 f.
— — — Flüssigkeiten I, 457; II, 137; III, 1071 f., 1085 f.
— — — Gase I, 193.
— — — Gasgemische I, 199.
— — im kritischen Zustande I, 445 f.
— — und Ausdehnung I, 85 f.
— — — Druck I, 461 ff.
— — — Energie I, 84, 195.
— — — Entropie I, 77.
— — — Potentiale I, 105.
— — — Spannung I, 85.
— — — Temperatur I, 461.
— —, Verhältniss der I, 194.
Spinodalcurven II, 351.
Springmann III, 818.
Sprung II, 81; III, 595.
Ssetschenow II, 437.
Stabilität I, 30 f.; II, 232 f., 306 f.
Stackelberg, v. II, 502.
Stamo, Frl. II, 138.
Stansfield III, 357.
Stark III, 389.
Steele III, 545, 582, 625.
Stefan, J. II, 107, 134, 185, 407; III, 266.
Steinmetz III, 266.
Steinwehr III, 629.
Stephan, v. I, 342, 356.
Stere II, 178, 209 ff.
Stöchiometrische Zahlen II, 416, 419; s. auch Reactionszahlen.
Stoel II, 84, 87 f.
Stokes III, 585.
Storch III, 702.
Stösse, moleculare I, 53, 129, 203, 280.
Stossvirial I, 57 f.
Stosszahlen I, 337.
Stracciati II, 138, 139, 153.
Strahlung I, 1 f., 254.
Strauss II, 552.
Streintz III, 889, 891, 923, 1101.
Strindberg, Nils III, 745.
Ströme III, 182.
—, Continuitätsgleichung der III, 197, 201.
—, Convections- III, 182, 215, 218.
—, —, Energie III, 218 ff., 343.
—, —, Induction durch III, 314.
—, — und Kraftfeld III, 310.
Ströme, Convections-, Zweifel über Existenz III, 217 f., 223, 225.
—, Deformations- III, 217.
—, Einheiten III, 231 ff.
—, elektrische III, 182 ff.
—, elektrokinetisches Moment der III, 320.
—, elektromechanisches Moment der III, 323.
—, Energie der III, 194, 218 ff., 305 ff.
—, —, Erhaltung der III, 320 ff.
—, —, Theorie von Helmholtz III, 305.
—, —, — — Maxwell III, 307 ff., 319 ff.
—, —, — — Maxwell und Cyklentheorie III, 319 ff.
—, — und cyklische Vorgänge III, 319.
—, — und Kräfte III, 309 ff.
—, Entropie der III, 328 ff.
—, Geschlossenheit der III, 192.
—, Hertz'sche Hauptgleichungen III, 214.
—, Inductions- III, 194.
—, Kräfte, elektromotorische, der III, 305 ff., 314 ff.
—, —, Inductions-, der III, 305 f., 314 f.
—, —, ponderomotorische, der III, 309 ff.
—, Leitungs- III, 182, 190, 215, 419.
—, —, Energie der III, 195.
—, —, Linien der III, 194.
—, —, Ursprung der III, 419 ff.
—, Maxwell'sche Hauptgleichungen III, 202.
—, mechanische Theorie der III, 307 ff.
—, — —, Zulässigkeit und Einschränkung III, 328 ff.
—, Natur der III, 373, 376, 380 ff.
—, Polarisirungs- s. Verschiebungs-.
—, Potentialfunctionen der III, 311.
—, Röntgen- III, 215 ff.
—, —, Energie der III, 220.
—, Stärke der und elektrische Kraft III, 190.
—, stationäre III, 202.
—, Thermo- III, 348 ff.; s. auch Thermoelektricität.
— und Aether III, 221 ff.
— — Arbeit III, 863 f.
—, Verschiebungs- III, 190, 193, 215.
—, —, Energie der III, 199.
—, —, Linien der III, 194.
—, —, magnetische III, 199.
—, —, —, Energie der III, 199 f.
—, Vertheilungs- III, 217.
—, — und Wärmestrom III, 373 ff., 381 ff., 384.
—, —, Weinstein'sche Gleichungen III, 224 ff.
Stromdichte III, 193.
Stromfaden III, 192.

Stromfläche III, 192, 205.
Stromintensität s. Stromstärke.
Stromlinie III, 192.
Stromstärke III, 190.
Stull III, 809.
Sublimation s. Verflüchtigung.
Substitutionsreactionen III, 143, 147 ff.
Sundell I, 418, 419; III, 362 f.
Sutherland II, 480 ff.
Szily I, 28, 32.

T.

Tafel III, 825, 973, 983, 1105 ff., 1107, 1116, 1126.
Tammann II, 145, 238, 240 ff., 252, 254 ff., 257 f., 401, 408, 492, 525, 559, 561, 564 ff., 569; III, 561 f., 753, 1080, 1085.
Tate I, 453.
Taylor'scher Satz II, 371.
Temperatur I, 11.
—, absolute I, 20, 25, 33, 122.
—, absoluter Nullpunkt der I, 13 f.
—, kritische I, 405, 414 ff.; II, 256, 257.
—, reducirte I, 472.
—, Scalen der I, 11.
—, —, absolute I, 11; III, 495.
—, —, conventionelle I, 11.
—, —, thermodynamische I, 11, 21, 25; II, 1 f.; III, 495.
—, —, thermokinetische I, 11, 32, 151, 384; II, 18 ff.
Temperaturmessung I, 12, 122.
Thatcher III, 973.
Thaulinie II, 555.
Thaupunkt II, 555.
Theilungscoëfficient II, 449; III, 513, 735, 737.
Thermodynamik, allgemeine I, 99 ff., 115 ff.
—, Darstellungen in der I, 107 ff.
—, Gebiet der I, 1.
—, Hauptgleichungen der I, 17 f., 27 ff., 74 ff., 115 ff.; III, 868, 1061 f.
Thermodynamische Flächen I, 107, 210 ff.
— Gruppen II, 295, 299, 313.
— Kinetik II, 400 f.; s. auch Reactionsgeschwindigkeit und Vorgang.
— Linien I, 107 ff., 210 ff.
— Mechanik II, 193 ff., 353 ff.
— —, Gleichgewichtsbedingungen II, 293 ff., 353 ff.
— Niveauflächen II, 315.
— Potentiale I, 89; II, 293, 294, 308 ff.
— — der Dämpfe I, 428.
— — — festen Körper II, 228.
— — — Flüssigkeiten I, 423.
— — — Gase II, 94, 220 f.
Thermodynamische Potentiale, Lösungen III, 32 f.
— —, Planck's Darstellung der II, 333; III, 32 ff.
— —, — —, Jahn's Erweiterung III, 712 ff.
— — und Arbeit I, 97, 98, 101; III, 879.
— — — Druck I, 91, 103.
— — — Energie I, 90, 91, 92, 102.
— — — Entropie I, 91, 101 f., 103; II, 309.
— — — Entstehungsenergie I, 104; II, 309.
— — — Gleichgewicht I, 226, 423; II, 60 f., 68 ff., 180, 228, 261 ff., 293, 308 ff., 326 ff.; III, 34 ff., 149 ff., 903 ff.
— — — Temperatur I, 100 f.
— — — Volumen I, 91, 103.
— — von Systemen I, 226, 422; II, 68, 293, 309, 325; III, 34 ff., 149 ff., 903 ff.
— Statik s. Gleichgewicht.
— Systeme I, 115, 226; II, 60, 80, 180, 228, 261, 293; III, 34 ff., 149 ff., 903 ff.
— Vorgänge 353 ff., 400 ff.; s. thermodynamische Kinetik.
Thermodynamisches Gleichgewicht s. Gleichgewicht.
Thermoelektricität III, 348 ff.
—, elektromotorische Kraft III, 350 f., 352 ff., 360, 362 ff., 364, 370, 372, 374, 377, 385 ff.
—, — —, Erfahrung III, 353 f.
—, — —, Grenzwerthe III, 356 f.
—, — —, Umkehrung III, 356 ff.
—, — — und Temperatur III, 352 ff., 375.
—, — — zwischen Elektrolyten III, 849 f., 1000 ff.
—, — — — Metallen III, 354 ff., 362 ff., 365 ff.
—, — — — Metallen und Elektrolyten III, 363, 390, 844 ff., 992 ff.
—, Entstehung III, 348.
—, Formel von Avenarius III, 354 ff., 375, 388.
—, Theorie III, 349 ff.
—, — von Budde III, 360 f., 390.
—, — — Clausius III, 349 ff., 359 ff., 390, 393, 396, 400, 416.
—, — — Drude III, 380 ff.
—, — — Duhem III, 372 f.
—, — — F. Kohlrausch III, 373 ff., 390.
—, — — Nernst III, 992 ff., 1000 ff.
—, — — Planck III, 367 ff., 379, 390, 394, 400, 432.
—, — — Riecke III, 376 ff., 389, 417.
—, — — W. Thomson III, 349, 360, 364 ff., 390, 400.
—, — — W. Voigt III, 413 ff.
—, — — Weinstein III, 390 f.

Thermoelektricität und Aggregatzustand III, 366.
—, Wärmevorgang III, 350 ff., 373 f.
Thermoelektrische Constante III, 374.
— Diagramme III, 357.
Thermometer I, 11, 122.
Thiesen I, 382, 383, 384, 434, 451; II, 34, 38.
Thomsen, J. II, 445, 465, 493, 515; III, 56, 140, 830 f., 835 f., 841 f., 852 f., 857, 886 f., 890, 925, 1009.
Thomson, J. J. I, 443; II, 236; III, 383, 512.
Thomson, William (Lord Kelvin) I, 368, 452; II, 1, 4, 7, 8, 9, 24, 70, 155, 236; III, 248 ff., 252 ff., 261 f., 346, 348 ff., 364 ff., 378, 851 ff., 886.
Thomson-Joule'scher Process II, 5 f., 11.
Thomsonwärme III, 360, 363 ff., 366, 368, 374, 378, 385, 400, 421, 427.
Tijmstra, Bz. III, 542.
Tolloczko II, 404, 521.
Torsion II, 281, 367 f.
Tower Freeman III, 973, 1013, 1057.
Traube II, 115 f.
Trouton I, 455; II, 179, 183.
Trouton'scher Satz I, 456; III, 1070.
Turin III, 984.

U.

Ueberführungspotential s. galvanische Elemente.
Ueberführungszahlen, Hittorf'sche III, 616 ff.
—, Ermittelung III, 617 ff., 1012 ff.
—, Grenzwerthe der III, 626.
— und Beweglichkeit III, 616.
— — Concentration III, 623 ff., 868.
— — Druck III, 899 ff.
— — Leitfähigkeit III, 617.
— — Lösungsmittel III, 626 ff.
— — Temperatur III, 621 ff.
Uebergangswiderstand III, 468, 492 ff., 1117.
Ueberkaltung II, 229.
Uebersättigung II, 447.
— von Dämpfen II, 442.
— von Lösungen II, 447.
Ueberschmelzung II, 229.
Uebersp annung III, 1095, 1101.
Uebertragung von Potentialen III, 948 ff.
Umlagerungen, intermoleculare II, 444.
Umsetzungsfactoren II, 408, 411.
Umsetzungsgeschwindigkeit s. Reactionsgeschwindigkeit.
Umsetzungsgruppen II, 295 ff.
Umsetzungsproducte II, 411.
Umsetzungszahlen II, 408, 411.
Umwandlungscurve II, 243.
Umwandlungsdruck II, 243 f., 312.
Umwandlungstemperatur II, 243 f., 247, 312; III, 1082.
Umwandlungswärme II, 246, 311 ff., 519; s. Reactionswärme, Wärmetönung.
Umwandlung von Energie I, 19 ff.; s. Gleichgewicht.
— — Energien, Berechnungen von F. Braun III, 861 ff.
— — —, Theorie von Helmholtz III, 878 ff.
— — —, — von Nernst III, 1059 ff.
— — — und freie Energie III, 792 f., 878.
Unabhängige Bestandtheile II, 299, 304, 305.
— Stoffe II, 305, 325.
Unterkühlung s. unter Flüssigkeiten.

V.

Valenz s. Elektrovalenz.
— von Leitern III, 371.
Valson II, 463, 464.
Velten I, 477; II, 138.
Verbindung, chemische III, 134 ff., 143.
Verbindungsgewicht I, 124.
Verbindungsmolekeln III, 67.
Verbindungswärme III, 135, 831.
Verbrennungswärme III, 834 ff.
Verdampfung I, 422, 427; II, 185, 329.
— und Diffusion II, 185 ff.
Verdampfungsarbeit I, 429, 434.
Verdampfungscurven, isothermische I, 434 ff.
Verdampfungsgrenzcurve I, 436.
Verdampfungstemperatur s. Siedepunkt.
Verdampfungsvorgang II, 445, 564.
Verdampfungswärme I, 427, 429, 454 ff.; II, 143, 156.
Verdünnte Lösungen III, 1; s. auch Lösungen und Mischungen.
— —, Auflockerung durch Verdünnung III, 44 f.
— —, Ausdehnung III, 23.
— —, Avogadro'sches Gesetz für III, 9 f., 12, 15.
— —, Capillarität der III, 23 f.
— —, Compressibilität III, 23.
— —, Dampfspannungserniedrigung III, 152 f.
— —, —, allgemeine Formeln III, 152 ff.
— —, —, bei Gegenwart auch flüchtiger Stoffe III, 162 ff.
— —, —, Erfahrung III, 257 ff.
— —, —, Kritik der Theorie III, 718 ff.
— —, —, Planck's Berechnungen III, 164.
— —, —, specielle Formeln III, 154 ff.
— —, — und Concentration III, 153 ff.
— —, — — van't Hoff'scher Factor i III, 153 ff.

Verdünnte Lösungen, Dissociation in, s. Dissociation.
— —, Duhem's Ordnung der III, 52 ff.
— —, Eigenschaften als lineare Functionen der Concentrationen III, 21 ff.
— —, Energie III, 30.
— —, Entropie III, 30 f.
— —, freie Energie III, 32.
— —, Gefrierpunktserniedrigung III, 166 ff.
— —, —, Erfahrung II, 576 f.; III, 167 ff., 656 ff.
— —, —, van't Hoff'sche Gleichungen III, 168 f.
— —, —, Integralformel III, 173 ff.
— —, —, Kritik der Formeln III, 718 ff.
— —, —, moleculare III, 170 ff.
— —, —, Raoult'sches Gesetz III, 166 f.
— —, —, Theorie der III, 166 ff., 722 ff.
— —, —, Theorie der, Jahn's Erweiterung III, 717 ff.
— —, —, Theorie der, Nernst's Erweiterung III, 738 ff.
— —, —, Theorie der, Verbesserung für Nebenvorgänge III, 730 ff.
— —, — und Concentration III, 171 ff., 174.
— —, — — Constitution III, 177 ff.
— —, — — Dissociation III, 179, 655 ff.; s. Dissociation.
— —, — — Moleculargewicht III, 176.
— —, van't Hoff'sche Theorie II, 118 f.; III, 1 ff.
— —, ideale III, 15.
— —, innerer Druck III, 18.
— —, isotonische II, 122 f.; III, 5 f., 50, 51.
— —, osmotischer Druck s. diesen und Partialdruck.
— —, osmotisches Gleichgewicht zwischen Lösung und Lösungsmittel III, 33 ff., 52 ff.
— —, — —, Duhem's Theorie III, 52 ff.
— —, — —, Grenzen für III, 51.
— —, — — und Concentration III, 37.
— —, — — — Druck III, 37.
— —, — — — Phasenregel III, 35.
— —, — — — Temperatur III, 37.
— —, — — — Theorie III, 34 ff.
— —, — —, Verdünnungswärme im III, 40 f.
— —, — — zwischen Lösungen III, 50.
— —, Partialdruck gelöster Stoffe III, 1 ff., 14; s. auch osmotischer Druck.
— —, — und Arbeit III, 3 ff., 6 ff.
— —, — — Concentration III, 1 f., 37 ff.
Verdünnte Lösungen, Partialdruck und Temperatur III, 2 ff.
— —, Planck'sche Darstellung der thermodynamischen Grössen III, 29 ff.
— —, — —, Erweiterung von Jahn, III, 707 ff.
— —, Planck'sches Potential III, 33.
— —, Reibung II, 75 f.; III, 588 ff.; s. auch Lösungen.
— —, Siedepunktserhöhung III, 159 ff.
— —, —, allgemeine Formeln III, 159 f.
— —, — bei Gegenwart auch flüchtiger Stoffe III, 165 ff.
— —, —, van't Hoff'sche Gleichung III, 159.
— —, —, Kritik der Theorie III, 718 ff.
— —, —, Planck's Berechnungen III, 165.
— —, — und van't Hoff'scher Factor i III, 159 f.
— —, specifische Wärme III, 24.
— —, specifisches Volumen der III, 26 f., 29.
— —, — — der gelösten Substanz in III, 11.
— —, thermodynamische Potentiale III, 32 f.
— —, — —, Beeinflussung durch das Lösungsmittel III, 82, 93 ff.
— —, — — der gelösten Stoffe III, 32 ff., 34 ff., 54.
— —, — — des Lösungsmittels III, 32 ff., 52 ff., 64.
— —, — —, moleculare III, 33.
— — und Lösungsmittel s. osmotisches Gleichgewicht.
— —, Verdampfung III, 149 ff.
— —, Verdünnungswärme, freier III, 47 f., 49, 104.
— —, —, osmotischer III, 40 ff., 46 f., 49.
— —, Wärmeleitung III, 23.
— —, Wärmetönung III, 151 ff.
— —, Wärmetönungsformel von van't Hoff-Planck III, 55.
— —, Zustand der gelösten Stoffe in II, 429; III, 6 f., 14.
— —, Zustand der gelösten Stoffe in, Vergleichung mit Gaszustand II, 429; III, 6 f., 14.
— —, Zustandsgleichung der gelösten Substanz in III, 15 ff.
— —, — nach Barmwater III, 16 ff., 20.
— —, — — van't Hoff III, 1 ff.
— —, — — Weinstein III, 19 ff.
— —, — — —, mit Dissociation III, 20.
— —, — — —, ohne Dissociation III, 20.

Verdünnung III, 520, 535, 682.
Verdünnungsgesetze III, 660 ff., 664 ff.
Verdünnungsgesetze, van't Hoff'sche III, 667, 672, 696 ff.
—, — —, Ableitung III, 667, 696.
—, — —, Bedeutung, III, 667, 672, 696.
—, — —, Prüfung III, 696 ff.
—, Kohlrausch's Formeln III, 699, 700 ff.
—, Ostwald'sches III, 660 ff.
—, —, Bedeutung III, 681.
—, —, genaue Form III, 664.
—, —, Prüfung III, 684 ff., 691 ff., 695.
—, — und Dissociationsgleichgewicht III, 662.
—, —, Verallgemeinerung auf beliebige Dissociation III, 664 ff.
—, —, Verallgemeinerung auf Hydrolyse III, 680 ff.
—, —, Verallgemeinerung auf Hydratation III, 677 ff.
—, —, Verallgemeinerung auf Polymerisation III, 666 ff.
—, Rudolphi'sche Formel III, 695, 696 ff.
—, weitere Formeln III, 702 ff.
Verdünnungswärme II, 501, 507 ff.
—, Ableitung von Helmholtz III, 885 f.
—, Theorie von Kirchhoff III, 507.
— und Concentration II, 501.
Verdunstung II, 186.
Verflüchtigung II, 258 ff., 329.
—, Satz von Kirchhoff II, 259.
— und Druck III, 259.
— — Volumänderung II, 258.
Verflüchtigungsspannung II, 259.
Verflüchtigungswärme II, 258.
Verflüssigung I, 415 ff., 427 ff., 432 ff., 437 ff., 443; II, 283.
Verschiebungsstrom III, 190; s. Ströme, elektrische.
Vertheilung III, 116, 713, 735.
— und Dielektricität III, 513 ff.
Vertheilungscoëfficient III, 116, 735, 737.
Vertheilungsgleichgewicht III, 116, 513, 930.
Vicentini II, 234; III, 473.
Vierordt II, 115.
Virial I, 42.
—, äusseres I, 45.
—, Druck- I, 67.
—, inneres I, 45.
—, Satz vom I, 38 ff., 45.
—, Stoss- I, 181.
— und Capillaritätsgrössen I, 51.
— — Energie I, 51.
Viscosität s. Reibung.
Völlmer III, 537, 659.
Voigt II, 281, 287, 390, 413 ff.
Voigtländer II, 107, 109, 110, 111.
Volkmann II, 478 f., 481 f.; III, 26.
Volt III, 235.
Volta III, 433.
Voltameter III, 808 ff.
Volumen, Atom- I, 196.
—, kritisches I, 414 ff., 416.
—, moleculares I, 196.
—, reducirtes I, 472.
—, specifisches I, 119.
— von Systemen I, 119.
Vorgänge, adiabatische I, 15, 92.
—, cyklische III, 319 f.
—, erzwungene I, 19.
—, heterogene II, 352.
—, homogene II, 352.
—, irreversible I, 15; s. nicht umkehrbare.
—, isentropische I, 15, 92, 95.
—, isobare II, 373.
—, isodynamische I, 94.
—, isometrische I, 15, 95.
—, isopiestische I, 15, 96.
—, isopykne I, 15, 95.
—, isothermische I, 15, 97.
—, isotropische I, 15.
—, Kreis- I, 15.
—, natürliche I, 19; II, 358.
—, nicht umkehrbare I, 15.
—, — —, Anwendbarkeit der Thermodynamik auf II, 353.
—, — —, Definition der II, 352.
—, — —, Heterogenität der II, 352.
—, — —, Möglichkeit eines Gleichgewichts bei II, 358, 365.
—, — —, Theorie von Duhem II, 371 ff.
—, — —, Theorie von Ladislaus Natanson II, 388 ff.
—, — —, Theorie von Wiedeburg II, 360 ff.
—, — —, Ungeschlossenheit der II, 352.
—, — —, Wärmeaufnahme und -abgabe bei II, 359.
—, reversible I, 15; s. umkehrbare.
—, scheinbar umkehrbare II, 352, 376, 384.
—, umkehrbare I, 15; II, 372, 375.
Vries, de II, 122; III, 53.

W.

Waage I, 233; II, 409; III, 10 f.
van der Waals I, 361, 366, 367, 369, 370, 373, 374, 385 ff., 413 ff., 417, 434, 441, 478; II, 43, 58 ff., 146, 175 ff., 186, 207, 440 f., 453 f., 495, 544.

Wachsmut II, 102.
Wade II, 471.
Wärme als Energie I, 4, 6 f., 38 f.
—, Bewegung der I, 1 f., 19.
—, kinetische Theorie der I, 7.
—, latente I, 77; s. latente Wärme.
— Natur der I, 3.
—, specifische I, 9, 77.
—, Träger der I, 5.
— und Erscheinungen I, 14.
Wärmeäquivalent I, 8, 242; III, 336.
Wärmecapacität s. Wärme und specifische Wärme.
Wärmegefühl I, 2 f.
Wärmeinhalt I, 11.
Wärmelehre, Grundlagen der I, 16; II, 353 ff.; III, 1061 f.
—, Hauptsätze der I, 17 f., 27 ff., 74 ff.; III, 1061 f.
Wärmeleitung s. feste Körper, Flüssigkeiten, Gase.
—, Theorie der — nach Drude III, 381 ff., 486 ff.
—, Theorie der — nach Riecke III, 411 ff., 489 ff.
Wärmereservoire I, 28.
—, Entropie der I, 20, 75; II, 354.
Wärmestrom III, 373, 380, 383, 384.
Wärmetönung, s. auch latente Wärme, Lösungswärme, Umwandlungswärme.
—, allgemeine Gleichung der II, 311 ff.
— bei Zustandsänderungen II, 312.
—, Planck-van't Hoff'sche III, 55, 76, 98, 718 ff., 925 ff., 1009.
Wagner, J. II, 81, 489, 589 ff., 594 f., 597, 608.
Wahrscheinlichkeitsrechnung I, 128.
Wakeman, III, 743, 753.
Walden, P. II, 499, 517, 520 f., 525 f., 537, 541, 543, 552 ff., 555, 598, 602, 605 f., 633, 657, 687, 688 f., 695.
Walker, J. III, 544.
Waltenhofen, v. III, 233.
Wanderungsgeschwindigkeit s. Ionen unter Beweglichkeit.
—, specifische III, 406, 409.
Wanderzahlen s. unter Ionen.
Warburg I, 323, 324, 326, 328, 356; II, 82, 84, 85, 88, 158, 286; III, 262, 264 ff., 339, 428, 1134 ff., 1138, 1140.
Wartenberg, v. III, 1076.
Wasser s. Flüssigkeiten.
—, Zersetzung von III, 833 ff.
Wasserdampf s. Dämpfe, Flüssigkeiten, Gase.
Watt (Energieeinheit) III, 237.
Weber, C. L. III, 473.
—, Fr. II, 97, 98, 100, 103.
—, H. F. II, 99, 101, 108, 111, 220; III, 442, 446, 481 ff.
Weber, Wilhelm II, 280, 282, 287; III, 306, 332, 345, 376, 805 f.
Weglänge der Molekeln I, 161.
— — —, Clausius' Berechnung I, 161 ff.
— — —, Clausius' Satz I, 180, 202 ff.
— — —, Grösse der I, 337.
— — — in bewegten Gasen I, 175.
— — — — Gasgemischen I, 172.
— — —, Maxwell's Berechnung I, 165 ff.
— — —, O. F. Meyer's Berechnung I, 168.
— — — und Atomicität I, 206 ff.
— — — — Diffusion I, 341.
— — — — Druck I, 205.
— — — — Entropie I, 202 ff.
— — — — Molekulargewicht I, 358.
— — — — Reibung I, 357.
— — — — Temperatur I, 203.
— — — — Volumen I, 203.
— — — — Wärmeleitung I, 355 ff.
— — —, Weinstein's Berechnungen I, 176 ff.
Wegscheider, R. II, 413 ff., 415, 423, 425.
Wertheim II, 201.
Werthigkeit s. Elektrovalenz.
Wesendonck, v. II, 360; III, 432.
Westhofen III, 653.
Whatmough II, 479, 484.
Whitney II, 414.
Widerstand, elektrischer III, 191, 232 ff., 310.
Widerstandsaxen III, 195.
Widerstandscapacität III, 310.
Widerstandscoëfficienten III, 191, 232.
Widerstandseinheit III, 232 f.
Wiebe II, 191, 204, 205, 248, 250.
Wiebe'sche Regel II, 184.
Wiechert II, 289.
Wiedeburg II, 360 ff.; III, 390, 413, 607, 1111 f., 1114 ff.
Wiedeburg'sche Zustandsgleichungen II, 365.
Wiedemann, Eilhard II, 8, 15, 16, 26, 141, 476; III, 252 f., 345.
—, Gustav III, 262, 337, 342, 353.
Wiedemann-Franz'sches Gesetz III, 383, 479 ff.
Wien II, 26; III, 409, 1134, 1135, 1142 ff.
Wild III, 51, 849.
Wilsmore III, 919, 1021.
Wilson III, 942 f.
Wind II, 299 f.
Winkelblech III, 544.
Winkelmann I, 356, 357; II, 139 f., 149, 158, 162 ff., 164 f., 189, 216, 234; III, 340.

Wirkung, Princip der kleinsten I, 29, 325 ff.
Wirkungssphäre, moleculare I, 162; II, 72.
— und Weglänge I, 165.
Wittkowski I, 461, 463, 464; II, 145.
Woestyn II, 152, 495.
Wolf II, 56; III, 251, 750.
Wölfer III, 659 f.
Woringer II, 158, 167.
Wright III, 923.
Wroblewsky I, 449; II, 104 f., 106, 107, 435; III, 469 f.
Wüllner I, 357, 391, 453, 456, 477; II, 16, 31, 516, 529, 557 ff., 561, 566; III, 86, 1117.

Y.

Yamaguchi III, 402.
Young, Sidney I, 470, 475, 476; II, 168, 170, 176, 179, 196, 259, 1065, 1071.

Z.

Zähigkeit III, 595.
Zahl *e/m* III, 409 ff.
Zahn, W. III, 448, 817 f.
Zanninowich-Tessarin III, 541, 659, 690.
Zawidzki, v. II, 531, 533 ff., 547.
Zeeman-Phänomen III, 409.
Zelinski III, 538, 743.
Zengelis III, 446 f.
Zersetzungsgeschwindigkeit II, 407, 408, 409; s. auch Reactionsgeschwindigkeit.
Zersetzungsspannung III, 1095, 1097.
— und Concentration III, 1106 f.
— — Elektrolyt III, 1097.
— — Polarisation III, 1095.
— — Stromstärke III, 1110.
— — Temperatur III, 1125, 1127, 1130.
Zersetzungswärme III, 828, 830 ff., 841 f., 1127 ff.
Zeuner I, 442; III, 175.
Zusammenstösse, moleculare I, 162.
Zustand I, 15.
—, kritischer I, 405 f., 413 ff., 422, 437; II, 173 ff., 256 ff.
—, natürlicher I, 30.
—, Princip der möglichsten Erhaltung des I, 29.
—, Variation im I, 30, 108, 202.
Zustände, übereinstimmende I, 472 ff.
Zustandsänderungen der Gase I, 185 ff.
Zustandsfläche II, 374.
Zustandsgleichung, Ableitung der I, 44 ff.
—, adiabatische I, 94.
—, allgemeine I, 71 ff.
—, Bedeutung I, 36.
— der festen Körper II, 193 ff., 199.
— — Flüssigkeiten II, 27 ff.
— — Gase I, 121, 366 ff.
— — Lösungen und Mischungen II, 451 ff.
—, Geltungsbereich der I, 44, 379; II, 26.
—, isothermische I, 111.
— nach Battelli I, 368; II, 19 f.
— — Clausius I, 367 ff., 380 f., 385 ff., 392 ff., 398 f., 404 ff., 413 ff., 468, 471, 473, 480; II, 19 f., 24, 26, 29, 31, 35 ff., 146.
— — dem Virialprincip I, 45, 72, 458 ff., 475, 484; II, 197, 199.
— — Joule I, 368.
— — Rankine I, 368; II, 9.
— — Sarrau I, 368, 395, 458.
— — Thomson, W. I, 368; II, 9.
— — van der Waals I, 366, 367, 368, 374 f., 380 f., 385 ff., 397 f., 401 ff., 411 ff., 459, 468, 471, 472, 480; II, 19 f., 24, 26, 35 ff., 146, 149, 459; III, 16 f.
— — Weinstein I, 44 ff., 72, 369 ff., 378, 463 ff., 475 ff.; II, 20 f., 29, 35, 194.
—, natürliche I, 38.
—, reducirte I, 472.
—, thermodynamische I, 38.
— und Capillaritätsconstanten I, 51, 72, 370 ff.